PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XVII ~~KWIECIEŃ~~ MAJ 1933 V

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Spektrograficzne wykrywanie i oznaczanie berylu w minerałach i skałach

Détection et détermination spéctrographique du glucinium dans les mineraux et les pierres

W. KEMULA i J. RYGIELSKI

I Instytut Chemiczny Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie

Nadeszło 4 lutego 1933

I. Wstęp.

Beryl pod względem swych własności chemicznych jest bardzo zbliżony do glinu. Dlatego opracowanie dobrej metody ilościowego oddzielania na drodze mokrej berylu od glinu, który zawsze towarzyszy w minerałach berylowi, napotyka na znaczne trudności[1]). Również metoda kolorymetryczna nie daje zupełnie dobrych wyników.

Techniczne znaczenie berylu wzrosło znacznie od chwili poznania własności jego stopów, powiększa on mianowicie wytrzymałość mechaniczną pewnych metali, które tę własność posiadają w nieznacznym stopniu. Np. 2,5% dodatek berylu do miedzi powiększa jej twardość 6-krotnie, a wytrzymałość na rozerwanie 5-krotnie, tak, że stop ten dorównuje wytrzymałości najlepszej stali. Ma przeto wyjątkowe znaczenie praktyczne np. przy budowie kolektorów prądnic i motorów elektrycznych. Pozatem niski ciężar właściwy (1,84) czyni beryl przydatnym do zestawiania lekkich stopów, posiadających znaczenie w lotnictwie.

Dotąd nie stwierdzono, aby w Polsce znajdowały się minerały zawierające beryl. Według opinji mineralogów możliwość ta nie jest wykluczona.

Ponieważ wspomniane wyżej metody analityczne nie prowadzą do szybkich i pewnych wyników, zwłaszcza, gdy ilość berylu jest nieznaczna, podjęliśmy próbę opracowania szybkiej i dostatecznie czułej metody wykrywania i oznaczania berylu. Rozwiązanie tego zadania zdołaliśmy osiągnąć na drodze analizy spektrograficznej.

II. Część teoretyczna.

Ilościowe oznaczanie pierwiastków i ich mieszanin na drodze analizy spektralnej było niemożliwe, dopóki nie poznano licznych czynników, mających wpływ na charakter widma emisyjnego.

J. Franck i G. Cario stwierdzili, że podniecony atom, zderzając się z innym obojętnym atomem, może go pobudzić do emisji, sam zaś przez to traci energję, a więc wraca do stanu normalnego, nie wysyłając swego charakterystycznego promieniowania. Fakt ten potwierdza się w nowszych pracach Gerlacha[2]) w zastosowaniu do analizy spektrograficznej. Stąd powstaje pierwsza zasadnicza trudność ilościowego oznaczenia składu mieszanin różnych pierwiastków na drodze analizy widmowej. To samo stwierdza Negresco[3]).

Te nowsze metody, uwzględniające wpływ powyższych czynników, są niewątpliwie bardziej dokładne (Gerlach, Schweitzer), ponieważ wykluczają: 1) wpływ charakterystyki płyty fotograficznej (krzywa Schwarzschielda) oraz 2) zależność tej charakterystyki od długości fali światła działającego na płytę. Nie nadają się one jednak w przypadku bardziej złożonych mieszanin (więcej niż kilku pierwiastków). Natomiast cel ten daje się osiągnąć przy zastosowaniu metody Hartley'a De Gramont'a, która oparta jest na określaniu stężenia, w jakiem zanikają „czułe" („sensibles") i „ostatnie" („ultimes") linje pewnego pierwiastka. Z tych względów w badaniach niniejszych posługiwaliśmy się tą właśnie metodą.

III. Część eksperymentalna.

A. Opis aparatury.

1. Spektrograf. Do badań użyto kwarcowego spektrografu Zeissa, (większego typu) o zakresie widma od 2000 — 5000 Å. Przed

[1]) Britton, p. Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie S. N. **26** str. 76. Beryllium.

[2]) W. Gerlach Z. anorg. Chem. **142**, 383, (1925).

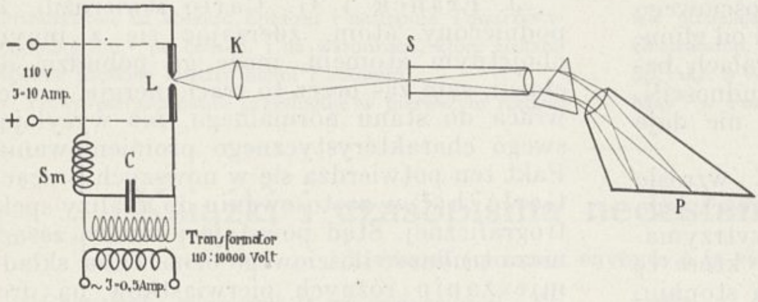
[3]) Fr. Negresco. Compt. rend. **185**, 435, (1927).

szczeliną umieszczano zwykle siedmiostopniową przesłonę schodkową.

Dispersja spektrografu wynosiła:

dla 5000 Å — 120 Å na 1 *mm*.
„ 4000 „ — 50 „ „ „
„ 3000 „ — 21,3 „ „ „
„ 2000 „ — 5 „ „ „

Do wytworzenia łuku między elektrodami użyto statywu De Gramont'a. Do pobudzenia widm emisyjnych roztworów stosowano łuk szybkozmienny, wytwarzany przez układ (rycina 1) złożony: 1) z transformatora na 10 000 *volt*, 2) z kondensatora (C) o pojemności 1500 *cm* i 3) cewki samoindukcyjnej (Sm) (45 zwojów drutu o przekroju 0,8 *mm*, nawiniętego na trolitowym cylindrze o średnicy 50 *mm*). Długość spirali samoindukcji wynosiła 65 *mm*. Natężenie prądu w łuku regulowano opornicą (na rysunku nieuwidoczniona), włączoną w obwód niskiego napięcia.



Rycina 1.

Łuk prądu stałego wytwarzano w tym samym statywie. Natężenie prądu regulowano również opornicą na schemacie nieuwidocznioną.

2. Otrzymywanie zdjęć widm emisyjnych. Płyty. Do zdejmowania widm użyto płyt krajowych „Alfa", „Ortho-antihalo", o czułości 20° Scheinera, formatu 4,3 × 18 *cm*. Większa ilość tych płyt została wykonana na specjalne zamówienie z tej samej emulsji. Wywoływano 5 *min* w temperaturze 20°. Szerokość szczeliny spektrografu wynosiła stale 0,01 *mm*.

Czas naświetlania poszczególnych widm wynosił: 1) w metodzie łuku, zasilanego prądem szybkozmiennym, o wysokiem napięciu stale 200 *sek*. Wartość ta okazała się najodpowiedniejsza po szeregu prób wykonanych przy natężeniu I = 0,5 *amp* w pierwotnem uzwojeniu transformatora. 2) W metodzie łuku, wytwarzanego prądem stałym o natężeniu I = 10 *amp* czas naświetlania wynosił stale 30 *sek*.

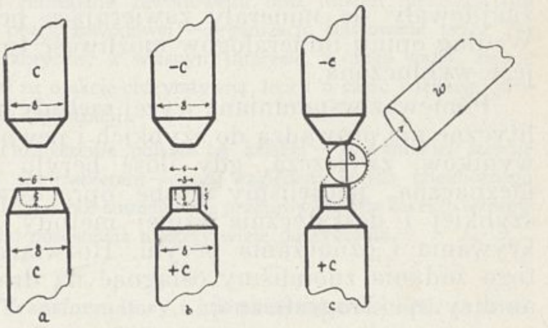
Odległość łuku od szczeliny (L — S) wynosiła około 140 *cm*. Obraz łuku był rzucany na szczelinę przy pomocy kwarcowego kondensora o średnicy 5,5 *cm* i ogniskowej 20 *cm* (K) (rycina 1).

Elektrody. Do łuku szybkozmiennego użyte były specjalne elektrody węglowe firmy Zeiss („E — Kohle") sporządzone specjalnie do celów spektrograficznych. Ich kształt i wymiary podaje rycina 2a. Do łuku prądu stałego stosowaliśmy specjalnie przyrządzone elektrody węglowe tej samej marki, o wymiarach, uwidocznionych na rycinie 2b. Ich kształt i wymiary zostały ustalone szeregiem doświadczeń dla prądu o natężeniu 10 *amp*. Czas spalania się krateru wraz z substancją badaną przy użyciu tych elektrod wynosił średnio 3,5 — 4 *min*. Łuk zapalano przez zwarcie obu elektrod kawałkiem czystego grafitu elektrodowego.

Podczas zdejmowania widm puszczano w ruch silny ekshaustor (rycina 2), ustawiony obok łuku, celem wydalenia z pokoju, gdzie dokonywano zdjęć, par badanych substancyj.

Rycina 2c wyobraża sposób nastawiania obrazu łuku (odchylonego ssącem działaniem ekshaustora) na szczelinę spektrografu (krzyż b).

3. Substancje wyjściowe. Poszczególne substancje, użyte do pracy niniejszej, były dostatecznie dobrej czystości. Każdą z nich badano spektrograficznie przed użyciem. Beryl metaliczny użyty w niniejszej pracy pochodził od firmy Hilger (Londyn). Mieszaniny substancyj przygotowywano do analizy przez dokładne sproszkowanie i wymieszanie w moździerzu agatowym. Bardzo małe stężenie berylu w sporządzanych mieszaninach otrzymywano przez dodanie odpowiedniej ilości rozcieńczonego $BeCl_2$ (otrzymanego z berylu metalicznego) i następne wysuszenie, wyprażenie i roztarcie tej mieszaniny.



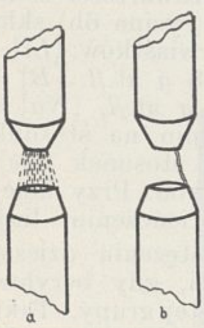
Rycina 2.

Bardzo ważną rzeczą i konieczną do otrzymania dobrych wyników okazało się dokładne osuszenie przez ogrzanie do czerwonego żaru badanej substancji przed użyciem.

B. Badanie widm emisyjnych roztworów przy pomocy łuku szybkozmiennego o wysokiem napięciu.

a) Odtwarzalność zdjęć widmowych. Metoda badania roztworów w iskrze elektrycznej pomiędzy elektrodami węglowemi posiada zalety, które ją stawiają ponad inne metody. Przy stosowaniu elektrod węglowych, dzięki ich małej cenie, może być użyta do każdego badania nowa para elektrod. Oprócz tego iskrzenie, przy zachowaniu pewnych warunków, jest stałe i dostatecznie intensywne.

Stałość iskrzenia, którą kwestjonował Lundegardh i Groman[4]) opanowano w ten sposób, że uzupełniano w trakcie samego iskrzenia co 60 *sek* badaną cieczą wgłębienie dolnej elektrody. Doświadczenie bowiem wykazało, że iskrzenie przestaje być regularne po całkowitem odparowaniu cieczy. Najlepsze warunki iskrzenia były następujące: 1) odstęp między elektrodami wynosił 3 — 4 *mm*, 2) Wgłębienie dolnej elektrody powinno być starannie napełnione roztworem tylko do wysokości jej brzegów. Ciecz nie powinna wystawać kopulasto ponad brzegi elektrody, gdyż wtenczas iskrzenie przestaje być również regularne. 3) Przy stosowaniu roztworów zawierających więcej niż 5% soli, iskrzenie odbywa się również nieregularnie, a mianowicie po linji prostej, łączącej najbliższe punkty elektrody górnej i dolnej (rycina 3). Przyczyną jest tu powstawanie tlenków słabo przewodzących prąd na krawędzi dolnego węgla, zwłaszcza przy badaniu soli *Fe*, *Al*, *Cu*, *Be* i t. p.



Rycina 3.

Przykład dobrego i wadliwego iskrzenia podaje rysunek 3 a i b. Przy zachowaniu powyższych warunków stałość iskrzenia, a tem samem i odtwarzalność wyników jest bardzo dobra.

b) Zdjęcia widm roztworów, zawierających sole czystego berylu *Be*, wykonane na wstępie wykazały, że łatwość pobudzania berylu jest wielka. Np. w porównaniu z sodem *Na*, jak to wykazały zdjęcia widm dokonane w takich samych warunkach, pobudliwość jest tu około 500-krotnie większa (rycina 4a i b).

Celem określenia granicznej wykrywalności berylu, zdejmowano widma roztworów $BeCl_2$, rozcieńczanych kolejno dziesięciokrotnie. Z tych badań wynikało, że w naszych warunkach doświadczalnych można rozpoznać obecność berylu, opierając się na linji $\lambda = 3131$ A, do stężenia [*Be*] 0,000009 *g* atom./*l* (t. j. 0,0000082% metalicznego *Be*) (rycina 4 b).

Z mocniejszych linij berylu nadają się do badań spektrograficznych linje których długości fali wynoszą: 2348,6, 2494,4, 2650,9, 3130,4, 3131,1, 3321,4 i 4572,7 Å. Najbardziej czułą jest linja 3131, która właściwie składa się z dwu linij rezonancyjnych 3130,4 i 3131,1 Å. Przy małej dyspersji spektrografu zlewają się one na zdjęciu w jednę i ta najbardziej nadaje się do ilościowego określenia berylu. Są to bowiem linje „ostatnie" u_1 i u_2. Pod względem zaczernienia, linje te idą w następującej kolejności: $3130{,}4_{10}$, $3131{,}1_{10}$, $2650{,}9_7$, $2494{,}4_6$, $2348{,}6_3$, 3321_3, i $4572{,}7_1$. Cyfry od 1 — 10 oznaczają stopień zaczernienia określony przez Löwego[5]). Wynik ten został potwierdzony również w ciągu badań niniejszych.

Bezpośrednie próby badania ciał stałych, np. minerałów zwilżonych kwasem solnym, mogą doprowadzić w najlepszym razie jedynie do poznania składu jakościowego próbki analizowanej.

Na podstawie szeregu wstępnych pomiarów stwierdzonem zostało, że jedyną racjonalną metodą badania w łuku szybkozmiennym o wysokiem napięciu jest badanie roztworów, a nie ciał stałych.

Z rozważań w części teoretycznej należało się spodziewać wpływu obcych atomów na emisję promieniowania berylu, tem samem wpływu ich obecności w badanej próbce na rozpoznawczość berylu. Przystąpiono więc do systematycznego zbadania wpływu poszczególnych rodzajów atomów, oraz grup atomów na emisję prążków berylu, obecnego w badanych mieszaninach.

Wpływu anjonów nie uwzględniano, ponieważ ze starszych i nowszych badań wynika, że jest on nieznaczny.[6])

Wszystkie serje zdjęć wykonanych metodą łuku szybkozmiennego składały się z siedmiu zdjęć. Pierwsze od góry jest to widmo samych elektrod grafitowych, gdy wgłębienie dolnej elektrody było napełnione wodą dystylowaną. Drugie zdjęcie zwykle wykonywano napełniając dolną elektrodę roztworem czystego $BeCl_2$ o stężeniu tem samem, co i na następnem (trzeciem od góry) widmie. Zdjęcie trzecie przedstawia widmo roztworu $BeCl_2$ o tem samem stężeniu, co na zdjęciu drugiem tej serji, lecz z mieszaniną pierwiastków, których wpływ „tłumiący" badano. Następne (czwarte i t. d.) zdjęcia otrzymywano rozcieńczając roztwór, którego widmo znajduje się na zdjęciu trzeciem, tą

[4]) Lundegardh. Die quantitative Spektralanalyse. Jena. (1929).

[5]) Löwe. Atlas der letzten Linien. Leipzig 1928.

[6]) Lundegardh, l. c. str. 4.

samą mieszaniną, ale bez $BeCl_2$. W ten sposób stężenie pierwiastków, których wpływ badano zostawało stałe, a stężenie soli berylu malało. Dla tego zaczernienie linij pierwiastków ,,tłumiących'' pozostaje w danej serji zdjęć widmowych stałe, gdy zaczernienie linij berylu maleje (np. rycina 5).

c) Mieszanina *Be — Al*. Poddano badaniu dwa roztwory o składzie 1) [*Be*] 0,045 *g* at./*l* i [*Al*] 0,32 *g* at./l i 2) [Be] 0,45 *g* at/*l* i [*Al*] 0,032 *g* at./*l*, rozcieńczając je kolejno dziesięciokrotnie. Wykonano w ten sposób serję zdjęć o stężeniu malejącem. Na granicę zanikania berylu w tym przypadku obecność glinu nie wpływała.

d) Mieszanina *Be — Fe*. Rycina 5 wykazuje wpływ dodanej soli *Fe*. Na tem zdjęciu molowy stosunek [*Be*] : [*Fe*] w serji zdjęć zmienia się od 0,009 : 0,143 = 1 : 15 na zdjęciu trzeciem, do 1 : 15000 na zdjęciu szóstem. Mimo, że widmo żelaza posiada bardzo znaczną ilość linij, korzystanie z linji u_1 i u_2 (λ — 3131) nie jest utrudnione, ponieważ w tym przedziale intensywność linji żelaza jest mała. Z porównania widm tej serji wynika, że osłabienie przy nadmiarze soli żelaza w stosunku do berylu jak 1 :15000, jest zaledwie pięciokrotne. Z innej serji zdjęć w tym celu wykonanych wynika, że osłabienia przy mniejszem stężeniu soli żelaza praktycznie niema. Działanie domieszki obcych pierwiastków, utrudniające rozpoznawanie obecności berylu będziemy nazywali ,,tłumieniem''.

Do pierwiastków najczęściej towarzyszących berylowi w minerałach oprócz glinu, należy *Na*, *K*, *Ca*, *Mg* i *Si*. W mniejszych ilościach *Fe*, *B*, *Zn*, *Li* i *Cs*. Z powyższych pierwiastków wielką ilość linij posiada *Fe*, w wielkiej ilości natomiast często towarzyszy glin *Al*, inne pierwiastki wysyłają widma o stosunkowo małej ilości linij. Przeto po zbadaniu ,,tłumiącego'' działania żelaza i glinu na beryl, przystąpiono do badań wpływu innych wyżej wymienionych pierwiastków.

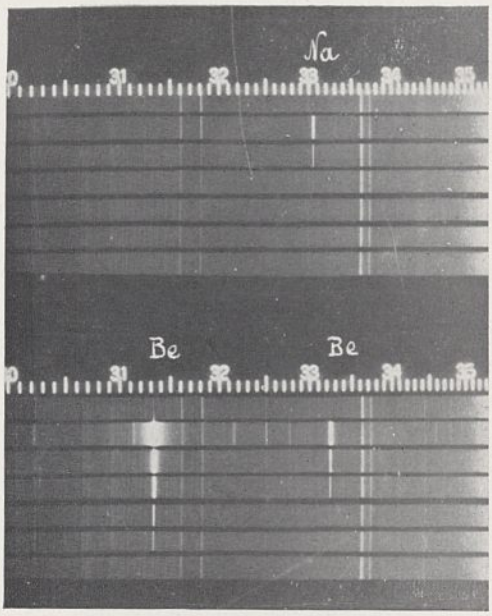
e) Mieszaniny *Be — Na* i *Be — K*. Roztwór chlorku berylu rozcieńczano dziesięciokrotnie począwszy od stężenia 0,09 *g*at./*l* mieszaniną chlorków sodu i potasu o stężeniu 0,18 *g* at./*l*. Wychodząc ze stosunku gramoatomowych stężeń 1 : 2, po sześciokrotnem rozcieńczeniu sodu i potasu, stosunek [*Be*] : [*Na — K*] wynosił 1 : 200000.

Z wykonanej serji zdjęć wynika, że tak sód jak i potas obniżają rozpoznawczość berylu, a wpływ ten poznajemy po tem, że linja berylu 3131 widoczna jest jeszcze wyraźnie przy rozcieńczeniu 0,00009 g at./*l*, gdy przy rozcieńczeniu następnem 0,000009 *g* at./*l* już nie występuje. Z powyższego wynika, że ,,tłumienie'' berylu przez obecny w roztworze sód i potas jest około 3—5 krotne.

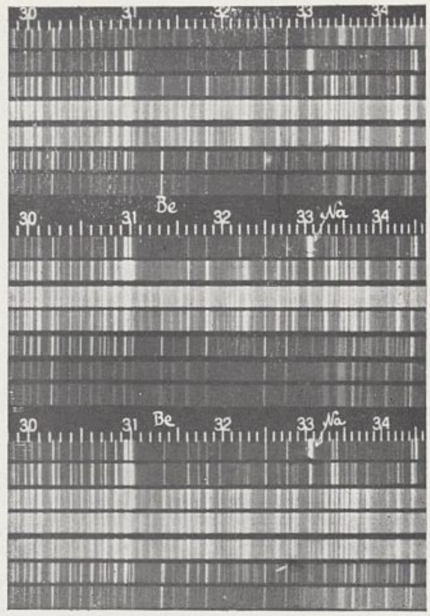
f) Mieszanina *Be — Ca — Ba — Mg*. Podobnie też zestawiono roztwór, zawierający mieszaninę chlorków wapnia, baru i magnezu z berylem i zdjęto serję, gdzie zawartość berylu malała dziesięciokrotnie od [*Be*] 0,009 *g* at./*l*. Skład roztworu, którym rozcieńczano sole berylu był następujący: Wapnia [*Ca*] — 0,11 *g* at./*l*, baru [*Ba*] — — 0,05 *g* at./*l* i magnezu [*Mg*] — 0,05 *g* at./*l*. Pierwotnie więc gramoatomowy stosunek stężeń [*Be*] : [mieszanina *Ca — Ba — Mg*] wynosił 1 : 2,33. Po czterokrotnem rozcieńczeniu stosunek ten wynosił 1 : 23300. Wyraźnego osłabienia emisji przy tej mieszaninie nie stwierdzono.

g) Mieszaniny zawierające *Be — — Mg — Ca — Zn — Al — Na — Li — — Cs — B*. Z kolejі przystąpiono do badań wpływu pierwiastków najczęściej spotykanych w minerałach zawierających beryl. Podzielono je na dwie grupy i zmieszano z chlorkiem berylu o stężeniu początkowem w mieszaninie, wynoszącem 0,09 *g* at./*l*. W grupie pierwszej (rycina 6a) stosowano mieszaninę o następującym składzie: [*Ca*] = = 0,008 *g* at./*l*, [*Mg*] = 0,0043 *g* at./*l*, [*Zn*] = = 0,09 *g* at./*l*, [*Al*] = 0,11 *g* at./*l* i [*Na*] = = 0,1 *g* at./*l*. Uwzględniając początkowe stężenie berylu: [*Be*] = 0,09 *g* at./*l*. początkowy stosunek gramoatomowy mieszaniny innych pierwiastków do berylu wynosił: [*Be*] : [mieszanina *Ca — Mg — Zn — Al — Na*] = = 1 : 3,47. Przy kolejnem dziesięciokrotnem rozcieńczeniu, linja berylu $\lambda = 3131$ Å zanika normalnie. Mieszanina ta więc wyraźnego wpływu tłumiącego na emisję linji berylu nie wywiera, mimo małej zawartości sodu. Druga grupa pierwiastków (rycina 6b) składała się z następujących pierwiastków: [*Li*] = = 0,018 *g* at./*l*, [*Cs*] = 0,18 *g* at./*l*, [*B*] = = 3,6 *g* at./*l*, [*Al*] = 0,18 *g* at./*l*, [*Na*] = = 1,8 *g* at./*l*. W przeliczeniu na stosunki gramoatomowe początkowy stosunek [*Be*] : : [mieszanina] — wynosi 1 : 66. Przy kolejnem dziesięciokrotnem rozcieńczeniu, linja $\lambda = 3131$ Å zanika przy stężeniu dziesięciokrotnie większem, aniżeli, gdy berylowi nie towarzyszą pierwiastki tej grupy. Takie wybitne, bo dziesięciokrotne tłumienie linji berylu, jest łatwo wytłumaczalne, gdy uwzględnimy, że obecne są w tej mieszaninie w wielkim nadmiarze trzy pierwiastki lekkie, a mianowicie *Na*, *Li* i *Cs*.

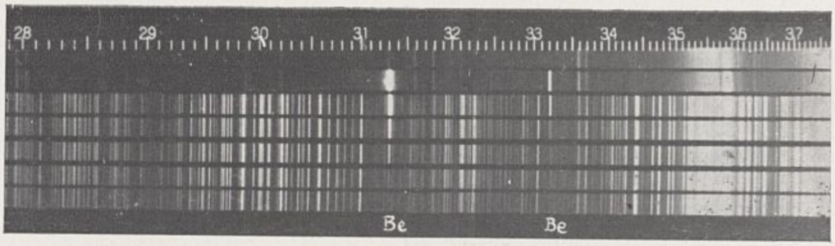
h) Mieszaniny zawierające *Fe — — Al — Mg — Ba —* i *Ca*. W końcu zestawiono dwie mieszaniny, zawierające następujące pierwiastki: żelazo, glin, magnez, bar i wapń. Pierwsza serja zdjęć, w której wzięto nadmiar żelaza, obejmowała mieszaninę różnych soli o składzie następującym: Berylu 0,01%, żelaza 0,5%, glinu 0,125%, magnezu 0,125%, baru 0,125%, i wapnia 0,125% (procenty



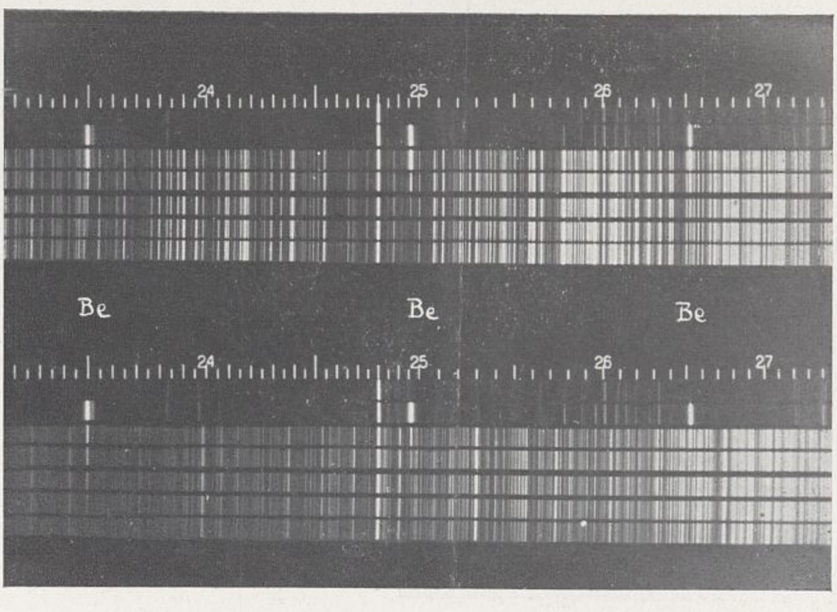
Rycina 4.



Rycina 9.



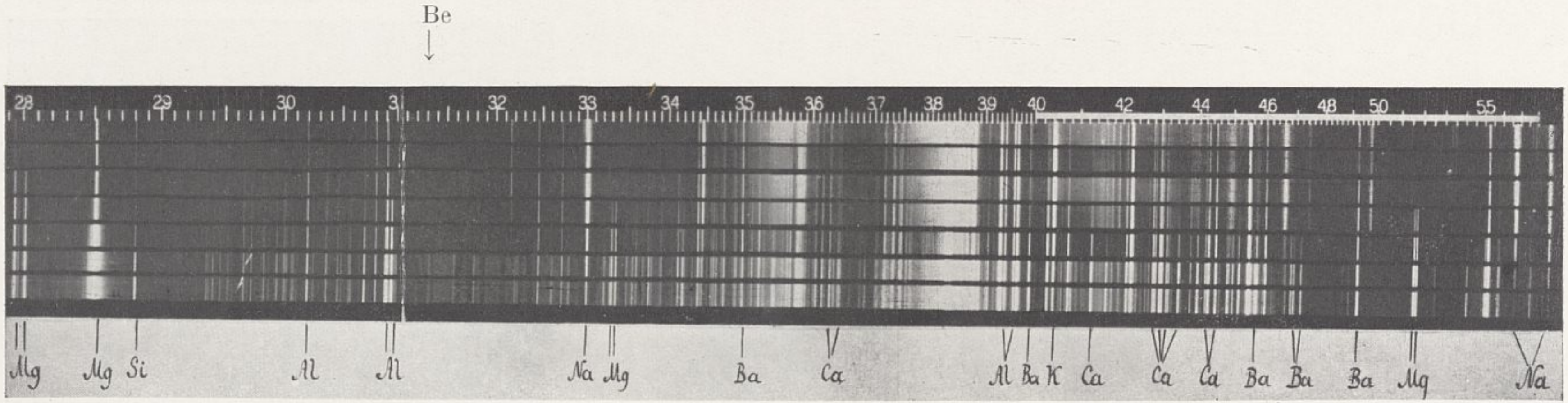
Rycina 5.



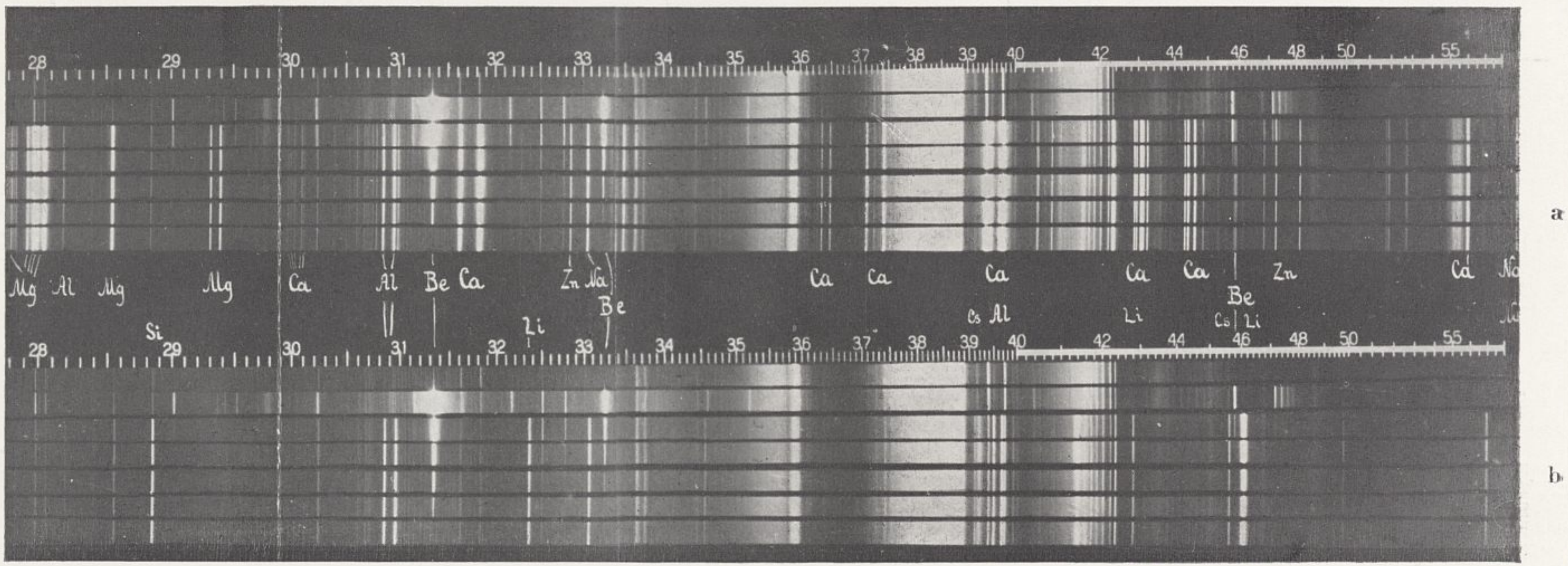
a.

b.

Rycina 7.



Rycina 8.



Rycina 6.

TABLICA 1

Wpływ pierwiastków na występowanie linij widmowych berylu.

Rodzaj atomów	Stosunek ilościowy mieszaniny wyrażony w stężeniach *g* at./*l*.	Poprawka na odczytanie
[*Be*] : [*Al*]	1 : 0,07 do 1 : 7	x 1
[*Be*] : [*Fe*]	1 : 15 „ 1 : 15000	x 2 do x 5
[*Be*] : [*Na*]	1 : 2 „ 1 : 200000	x 3 „ x 5
[*Be*] : [*K*]	1 : 2 „ 1 : 200000	x 3 „ x 5
[*Be*] : [*Ca, Ba, Mg*]	1 : 4,6 „ 1 : 24000	x 1
[*Be*] : [*Ca, Mg, Zn, Al, Na*]	1 : 3,47 „ 1 : 34700	x 2
[*Be*] : [*Li, Cs, B, Al, Na*]	1 : 66 „ 1 : 660000	x 5 „ x 10

Uwaga: Symbole podkreślone oznaczają większą zawartość w mieszaninie.

obliczone na metal). Ze serji zdjęć wynikało, że linja λ = 3131 Å, zanika przy czwartem rozcieńczeniu. Stężenie berylu, przeliczone z 0,01% (0,02 *g* at./*l*) wyliczone z zaczernienia tego prążka jest dwukrotnie mniejsze, aniżeli to wynika z widma czystego berylu. Zważywszy, że stosunek gramoatomowy berylu do żelaza wynosi po przeliczeniu 1 : 4,5, wynik ten jest w zupełnej zgodzie z wynikiem, otrzymanym przy badaniu mieszanin beryl—żelazo. Również zdjęcie widm próbki, gdzie użyto nadmiaru glinu, a mieszanina składała się: z berylu (0,01%), glinu (0,1%), żelaza (0,133%), magnezu (0,133%), wapnia (0,133%) i baru (0,133%), prowadzi do wniosków zgodnych, z otrzymanemi z badania mieszaniny beryl — glin.

Sumując powyższe wyniki, otrzymamy kolejność wpływu badanych pierwiastków na występowanie linji berylu, które zestawiono w tablicy 1.

i) Mieszaniny zawierające *Be — Ba — Cr — Ni — Co — Fe — Mn — Ti — Wo — V — Mo — Zr*. W dalszym ciągu systematycznych badań przystąpiono do zdjęcia widm mieszanin berylu z pierwiastkami, które rzadko wchodzą w skład minerałów, zawierających beryl, a wyróżniają się mnogością i intensywnością linij, rozsianych po całem widmie. Z tego powodu można było przypuszczać, że nie będzie można wykryć berylu w obecności niektórych wymienionych w tytule pierwiastków. Z badań dotychczasowych (punkty a — h) wynika, że można było ocenę stężenia berylu w mieszaninach opierać na linji 3131 Å. Z atlasu widm Löwego[7]) wynikało, że obecność *Wo*, *Zr*, *V*, *Mo*, *Cr*, uniemożliwi ocenę stężenia berylu przy pomocy linji 3131 Å. Przeto należało zbadać, czy nie byłoby możliwe oprzeć oceny stężenia berylu na stopniu zanikania innych jego linij. Okazało się przytem, że niektóre z pierwiastków zbadanych poprzednio, które nie przeszkadzają linji 3131 Å, nie pozwalają dzięki swej obecności na rozróżnianie innych linij berylu np. *Ba*, który posiada sam linję 2347,6 Å przeszkadza w ocenie linji berylu 2348 Å. Wykonano zdjęcia mieszaniny berylu *Be* z każdym z następujących pierwiastków: *Ba*, *Cr*, *Ni*, *Co*, *Fe*, *Mn*, *Ti*, *V*, *Wo*, *Zr* i *Mo*. Kolejność zdjęć, w jakich mieszaniny tych pierwiastków były zdejmowane, była następująca: każdą serję tworzyło sześć spektrogramów, na których (zgóry) w pierwszem i szóstem zdejmowano widmo elektrod, przy

TABLICA 2.

Skład mieszanin *Be* z *Ba — Co — Cr — Ni — Ti — Fe — Mn — Mo — V — Wo — Zr*.

Serja	Mieszanina	Stosunek *gr.* at./*l*.
1	[*Be*] : [*Ba*] [*Be*] : [*Ba*]	0,09 : 0,68 0,009 : 6,8
2	[*Be*] : [*Co*] [*Be*] : [*Co*]	0,09 : 0,306 0,009 : 3,06
3	[*Be*] : [*Cr*] [*Be*] : [*Cr*]	0,09 : 0,173 0,009 : 1,73
4	[*Be*] : [*Ni*] [*Be*] : [*Ni*]	0,09 : 0,564 0,009 : 5,64
5	[*Be*] : [*Ti*] [*Be*] : [*Ti*]	0,09 : 0,046 0,009 : 0,46
6	[*Be*] : [*Fe*] [*Be*] : [*Fe*]	0.09 : 0,7 0,009 : 7
7	[*Be*] : [*Mn*] [*Be*] : [*Mn*]	0,09 : 0,536 0,009 : 5,36
8	[*Be*] : [*Mo*] [*Be*] : [*Mo*]	0,09 : 0,59 0,009 : 5,9
9	[*Be*] : [*V*] [*Be*] : [*V*]	0,09 : 0,53 0,009 : 5,3
10	[*Be*] : [*Wo*] [*Be*] : [*Wo*]	0,09 : 0,65 0,009 : 6,5
11	[*Be*] : [*Zr*] [*Be*] : [*Zr*]	0,09 : 0,16 0,009 : 1,6

[7]) l. c.

wypełnieniu dolnej elektrody wodą dystylowaną, na drugiem beryl o stężeniu 0,09 *g* at./*l*, na trzeciem mieszaninę beryl 0,09 *g* at./*l* i badany pierwiastek, na czwartem czysty roztwór soli badanego pierwiastka, na piątem mieszaninę soli berylu o stężeniu 0,009 *g* at./*l* i badanego pierwiastka. Stężenie i skład poszczególnych mieszanin podaje tablica 2.

Celem stwierdzenia, który pierwiastek swoją obecnością przeszkadzać może w identyfikowaniu linij berylu, ułożono na podstawie zdjęć od 1 — 11 tablicę 3. W tablicy tej zestawiono pięć głównych linij berylu przy stężeniu 0,09 i 0,009 *g* at./*l*. Liczby w szeregach pionowych oznaczają długości fal linij tych pierwiastków, których obecność utrudnia identyfikowanie linji berylu. Liczby te są dwojako wydrukowane: 1) zwykły druk oznacza długości fal linij sąsiadujących w bardzo małem oddaleniu od odpowiednich linij berylu. 2) tłusty, — oznacza linje kolidujące z linjami berylu.

Z tablicy trzeciej wynika, że stosunkowo najmniej obstawiona jest przez linje domieszanych pierwiastków — linja berylu 2494,4 Å a następna za nią — linja 2348,6 Å. Zaczernienie linij pierwiastków domieszanych, sąsiadujących z linją berylu 2494,4 jest małe, a wskazuje na to niezapełniona kolumna przy stężeniu 0,09 *g* at. soli berylu w litrze. Fakt, że linje tych pierwiastków zanikają już przy stężeniu dziesięciokrotnie mniejszem jest bardzo dodatni. Pozatem linja ta pod względem zaczernienia jest trzecią, (a więc stosunkowo czułą) z pośród linij berylu.

Sumując powyższe dane dotyczące tej linji, należałoby określić ją jako uniwersalną linję rozpoznawczą dla berylu w obecności *Fe, Mn, Co, Ni, Cr, Zr, Wo, V, Ba, Mg, Ca, Zn, Na, K, Li, Cs, B, Al, Ti* i *Mo*. Wybór tej linji ma jednakże tę wadę, że beryl w obecności powyższych pierwiastków może być wykryty dopiero przy stężeniu stokrotnie większem, aniżeli gdy obecność berylu stwierdzamy na podstawie linji u_1 i u_2 t. j. linji $\lambda = 3131$ Å.

Dla ostatecznego potwierdzenia uniwer-

TABLICA 3.

Zestawienie wyników otrzymanych z serji zdjęć 1 — 11.

Pierwiastki tworzące mieszaninę z berylem	Czułe i ostatnie linje berylu w Å									
	2348,6		2494,4		2650,9		3131		3321,4	
	Stężenie berylu w *g* at./*l*.									
	0,09	0,009	0,09	0,009	0,09	0,009	0,09	0,009	0,09	0,009
Ba	2347,6	2347,6			2647,3					
Co	2346	2347,6				2648,9	**3130,4**	**3130,4**		3319 3322
Cr							3128 3133	3128 3133		3323
Ni		2347,8					3132		3321,8 3321	3321,8 3321
Ti							3130 3132			3321,6 3318
Fe	2348,1	2349,4		2495		**2650,9**	3129	3129		
Mn		2348,2 **2348,6**		2495,5	2651,4	2651,4				3320
Mo		2348,8 **2348,6**				2650	**3130,4** 3132,5	**3130,4** 3132,5	**3321,4**	**3321,4**
V					2652,9 2648,9	2652,9 2648,9	3132,5	3132,5		3321,5
Wo		2348,3 2348,8		2496		2652,9	3130,5	3130,5		
Zr					**2650,9**	**2650,9**		3133		3318 3322

salności linji 2494,4 zmieszano poprzednio badane pierwiastki razem, zachowując stężenia podane w tablicy 2, ale podzielono je na dwie grupy, nie tworzące w roztworze osadu. Rycina 7a przedstawia zdjęcie widma mieszaniny *Be* z *Mn*, *Co*, *Cr*, *Ni* i *Ti*. Rycina 7b odtwarza widma mieszaniny *Be* z *Mo*, *Wo*, *V* i *Zr*. Ostateczny wynik tych doświadczeń potwierdza charakter uniwersalny linji berylu 2494,4 Å, nawet, gdyby pierwiastki mieszaniny pierwszej i drugiej zdejmowane były jednocześnie. Ze zdjęć tych wynika, że linja 2348,6 Å również bardzo dobrze nadaje się do oznaczania berylu w mieszaninie o składzie powyższym, o ile nie jest obecna zbyt wielka ilość żelaza, które posiada dość intensywną linję 2348,1 Å.

Zaletą linji 2348,6 Å jest fakt, że jest ona drugą co do zaczernienia linją widma berylu, zanika więc o jedno rozcieńczenie wcześniej od linji 3131 Å, a więc jest tylko dziesięciokrotnie od niej słabszą.

j) Przykład analizy ilościowej minerału, zawierającego beryl[8]). Z koleji przystąpiono do ilościowych oznaczeń berylu. W tym celu zmieszano minerał beryl o składzie $3\ BeO\ .\ Al_2O_3\ .\ 6\ SiO_2$ z granitem w stosunku wagowym jak 1 : 100. Mieszaninę powyższą rozpuszczono w kwasie fluorowodorowym, odparowano i następnie przez traktowanie stężonym kw. solnym zamieniono na chlorki. Ponieważ do analizy wzięto 0,1 *g* powyższej mieszaniny i rozpuszczono ją następnie w 10 cm^3 wody, a w minerale pierwotnym ilość berylu wynosiła 5% wagowych, przeto (nie uwzględniając poprawki na objętość rozpuszczonej soli) beryl był obecny w roztworze w ilości 0,0005%. Z porównania zanikania i zaczernienia linij 3131 Å w serji wykonanych widm wynika, że stężenie berylu jest większe aniżeli 0,0001% *Be* a mniejsze, aniżeli 0,001%. Wynik ten zupełnie jest zgodny z obliczeniem zawartości procentowej berylu, t. j. 0,0005%. W tym przypadku, dzięki małej zawartości soli metali lekkich, poprawki na ,,tłumienie'' emisji nie uwzględniano.

Wyniki w ten sposób otrzymane są zupełnie zadowalające i mogą być metodą, stożącą do wykrywania i ilościowego oznaczania berylu. Przygotowanie roztworu do analizy zabiera jednakże wiele czasu i jest dość kłopotliwe. Wobec tego, celem zwiększenia szybkości pracy, opracowano inną metodę, stosując łuk prądu stałego. Wyniki tych badań zawiera rozdział następny.

C. Badania widm emisyjnych ciał stałych przy pomocy łuku prądu stałego.

Stosowanie łuku elektrycznego do badań spektrograficznych posiada oddawna ustaloną zaletę łatwości przeprowadzania ciał stałych w stan pary, dzięki wysokiej temperaturze łuku. Pozatem łuk elektryczny daje dużą objętość świecącej pary. Oprócz tej zalety posiada on również i wady, gdyż ciała o wyższej prężności pary oddystylowują za szybko. Ma to znaczenie w tym przypadku, gdy w łuku badamy równocześnie mieszaninę kilku ciał o różnej prężności pary. Z tego powodu nie opracowano do dziś metody ilościowej analizy spektrograficznej z zastosowaniem łuku prądu stałego.

a) W ostatnich czasach spektrograficzne badania nad wykrywaniem berylu przeprowadził H. Fesefeldt[9]). W szczególności badał on mieszaniny tlenku berylu *BeO* z innemi tlenkami, a mianowicie z tlenkami: *Al*, *Ca*, *Fe*, *Si* oraz z Na_2CO_3. Podaje on, że kolejność występowania linij berylu co do ich intensywności — jest następująca: 2348,6 i 3131 Å. Występowanie innych linij berylu w obecności powyższych tlenków jest utrudnione. Zwłaszcza obecność SiO_2 i Na_2CO_3 według tego autora znacznie przeszkadza emisji linij berylu t. j. działa ,,tłumiąco''. Ponieważ ilość zbadanych przez H. Fesefeldt'a domieszek była niewielka, przystąpiliśmy do wykonania szeregu zdjęć innych mieszanin, modyfikując odpowiednio warunki doświadczalne. W ciągu niniejszych badań ustalono warunki doświadczalne, prostsze co do wykonania od warunków Fesefeldt'a, a dające dobre wyniki.

Badania zapomocą łuku prądu stałego w pracy niniejszej dotyczyły w pierwszym rzędzie określenia warunków: 1) odtwarzalności zdjęć i 2) otrzymywania nieskomplikowanych i niezbyt obfitych w linje widm. Odtwarzalność widm jest znacznie lepsza: 1) o ile stosujemy prąd o dużem natężeniu (10 — 20 Amp.), 2) gdy zakończenia elektrod węglowych posiadają małą powierzchnię (unika się w ten sposób krążenia łuku po szerokim obwodzie krateru), 3) gdy substancja badana jest zupełnie sucha (ogrzana przed analizą do czerwonego żaru). Pozatem dla ostatecznego ustabilizowania łuku zastosowano ekshaustor elektryczny (p. str. 90 ryc. 2), który wytwarzał prąd powietrza i utrzymywał w ten sposób łuk w stałem położeniu.

Najlepsze warunki ustalone po szeregu doświadczeń, a również układ elektryczny opisane zostały poprzednio (p. str. 90).

Rozważania ogólne, które pozwalały przypuszczać, że obecność innych pierwiastków musi mieć znaczny wpływ na emisję linij berylu, sprawdziły się, ale działanie to przy stosowaniu łuku szybkozmiennego o wysokiem napięciu (,,tłumienie'') nie było znaczne, — bo zaledwie dziesięciokrotne, przy wiel-

---

[8]) Dziękujemy JWPanu Prof. Dr. J. Tokarskiemu za próbki minerałów, użytych do badań niniejszych.

[9]) Z. physik. Chem. **140**, 254, (1929).

kim nadmiarze pierwiastków lekkich. Ten nieznaczny efekt należy przypisać niezwykle energicznej aktywacji przy pomocy łuku szybkozmiennego. Przy stosowaniu łuku prądu stałego efekt ten powinien być większy, ponieważ nie jest on tak bardzo intensywnem źródłem aktywacji elektrycznej.

Pierwsze zdjęcia wykonane zapomocą łuku prądu stałego dotyczyły określenia wielkości obniżenia zaczernienia linij berylu przez obecność w próbce pierwiastków, które najczęściej spotyka się w minerałach zawierających beryl, a które, jak poprzednio dowiedziono, wpływają ujemnie na występowanie linij berylu[10]).

b) Mieszanina: *Be — Na — K — Sr — — Ca — Ba — Mg — Al*. Zestawiono zatem mieszaninę siedmiu pierwiastków (w postaci ich tlenków i węglanów) o składzie następującym: *Na, K, Si, Ca, Ba, Mg, Al*. W ciągu tych badań okazało się, że czas naświetlania obrany na 30 sek. wystarcza, aby otrzymać dobre do rozpoznawania widmo. Jednakże, jak wykazały próby systematyczne, widmo wysyłane przez mieszaninę jest różne w zależności od okresu spalania danej próbki. Ponieważ spalanie takiej próbki trwa 3 do 4 minut, przystąpiono do zdejmowania widm, oddających przebieg całkowitego jej spalania we wszystkich okresach. Serje widm otrzymywano dzięki przesuwaniu podczas spalania przesłony stopniowej, umieszczonej przed szczeliną spektrografu. Otrzymano tym sposobem poszczególne stadja wyparowania substancji. Rycina 8 jest przykładem zdjęcia serji widm, otrzymanych ze spalenia mieszaniny tlenków o jednakowem stężeniu gramatomowem następujących pierwiastków: [*Na*] : [*K*] : [*Si*] : [*Ca*] : [*Ba*] : [*Mg*] : [*Al*] z małym dodatkiem berylu. Przewidywania na wstępie okazały się w przypadku stosowania łuku prądu stałego zupełnie słuszne. Widzimy bowiem, że idąc od góry (rycina 8) widma wykazują przewagę sodu i potasu, które to metale lekkie nie dopuszczają do emisji linij berylu, dezaktywując atomy berylu przez zderzenia drugiego rodzaju i dopiero z postępem ich wyparowania (linje *Na* i *K* słabną) zaczynają występować linje pierwiastków *Si, Ba, Ca*, i *Al* a w końcu (widmo 6 — 7) i linje berylu 3131 i 2348,6 (na ryc. nie uwidoczniona!)

W ten sposób zbadano następnie wpływ grup pierwiastków na emisję linij berylu. Skład mieszanin badanych podaje tablica 4.

Pierwiastki te stosowano w postaci mieszanin ich tlenków i węglanów. Stężenia tych pierwiastków były jednakowe po przeliczeniu na gram atom. Zaczernienie linji berylu 3131 i 2348 Å, nie jest jednakowe, mimo jednakowego stężenia berylu we wszystkich mieszaninach. Wynika stąd, że obecność innych pierwiastków wpływa ujemnie i to w różnym stopniu na emisję odpowiednich widmowych linij atomów berylu. Na podstawie tych zdjęć możnaby „tłumiące" działanie różnych pierwiastków ustawić w następującej kolejności: potas, sód, bar, wapń, magnez, glin, krzem. Otrzymano zatem tę samą kolejność „tłumienia" jak przy metodzie łuku szybkozmiennego.

TABLICA 4.

Skład gramo-atomowy mieszanin, badanych w łuku, zasilanym przy pomocy prądu stałego.

$[Be] : [K + Si] = 1 : 100$
$[Be] : [Na + Si] = 1 : 100$
$[Be] : [Mg + Si] = 1 : 100$
$[Be] : [Ca + Si] = 1 : 100$
$[Be] : [Al + Si] = 1 : 100$
$[Be] : [Ba + Si] = 1 : 100$
$[Be] : [Si] = 1 : 100$
$[Be] : [Ba + Si + Na] = 1 : 100$
$[Be] : [Ca + Si + Na] = 1 : 100$
$[Be] : [Mg + Si + Na] = 1 : 100$
$[Be] : [Al + Si + Na] = 1 : 100$

Kolejność ta, ustalona na drodze eksperymentalnej odpowiada dobrze kolejności wartości energji jonizacji tych pierwiastków, jak wykazuje tablica 5. Jedynie kolejność wpływu glinu nie idzie w szeregu wartości potencjałów jonizacji pierwiastków.

TABLICA 5.

Kolejność wpływu tłumiącego pierwiastków na emisję linij widmowych berylu.

Pierwiastek	K	Na	Ba	Ca	Mg	Al	Si	Be
Potencjał jonizacji w woltach	4,32	5,12	5,19	6,8	7,61	5,95	7,39	9,5

c) Z koleji przystąpiono do badań nad ilościowem określaniem berylu w mieszaninie wszystkich pierwiastków, badanych poprzednio parami z berylem. Na podstawie serji zdjęć widm mieszanin powyższych pierwiastków z różną procentową zawartością berylu, a mianowicie zawartość ta wynosiła: 1, 0,1, 0,01, 0,001 i 0,0001%,—można stwierdzić, że pewnem jest wykrycie berylu przy zawartości 0,01%, a to na podstawie linji 3131 (rycina 9). Przy mniejszej zawartości berylu linja 3131 już nie występuje.

Na pierwszej od góry serji zdjęć bardzo wyraźnie występuje wpływ tłumiący sodu na emisję linij berylu. Gdy sód wyparowuje z próbki (zaczernienie prążka *Na* $\lambda = 3302$ maleje zgóry na dół) linja berylu $\lambda = 3131$ przybiera na intensywności (rycina 9).

Podobnie określono najniższą wykrywalność berylu w granicie. Zestawiono zatem mieszaninę granitu z tlenkiem berylu o stężeniu malejącem dziesięciokrotnie od 1 do 0,00001%. Sądząc, na podstawie zanikania linij berylu 2348,6 i 3131, na zdjęciach—stężenie berylu 0,01% jeszcze daje się łatwo

10) H. Fesefeldt l. c.

oznaczyć. Wobec tego graniczne stężenie rozpoznawcze berylu w mieszaninie z grupą siedmiu wspomnianych pierwiastków i w granicie, należy przyjąć jako równe 0,01%.

W końcu dla przekonania się, czy widmo, jakie daje minerał syntetyczny, identyczne jest z widmem minerału naturalnego, zestawiono dwa minerały syntetyczne: andaluzyt i tremolit. Z serji wykonanych w tym celu zdjęć wynika, że widma te są praktycznie jednakowe.

Wobec czego należy przyjąć, że wyniki osiągnięte przy badaniu mieszanin tlenków, odnoszą się i do minerałów naturalnych.

Praca oparta jest na 1230 zdjęciach, wykonanych na 145 kliszach.

Funduszowi Kultury Narodowej dziękuję (W. K.) za pomoc finansową.

Dyrektorowi I. Instytutu Chemicznego Uniwersytetu J. K. JWPanu Prof. Dr. St. Tołłoczce miło jest nam podziękować za zachętę do wykonania tej pracy, oraz za dostarczenie potrzebnych do tego środków.

Streszczenie.

Opracowano dwie metody spektrograficznego wykrywania i oznaczania berylu w minerałach i skałach. Urządzenie i warunki eksperymentalne są opisane w tekście.

W metodzie pierwszej substancja w postaci roztworu soli jest pobudzana do emisji charakterystycznego promieniowania przy pomocy łuku szybkozmiennego o wysokiem napięciu. Przy stosowaniu tego źródła pobudzania daje się beryl wykryć i oznaczać ilościowo do stężenia 0,0001% w obecności *Na*, *K*, *Li*, *Cs*, *B*, *Ca*, *Ba*, *Mg* i *Al* (korzystając z linji 3131 Å). W obecności *Fe*, *Ni*, *Co*, *Cr*, *Mn*, *Ti*, *Zr*, *Wo*, *V* i *Mo*, gdzie się jest zmuszonym do korzystania z linji 2348,6 Å. graniczne wykrywalne stężenie wynosi 0,001% berylu. W razie konieczności posługiwania się linją 2494 Å wykrywalność wynosi 0,01% berylu.

W metodzie drugiej jako źródła pobudzania próbki użyto łuku prądu stałego. Opracowano nową ogólną metodę kolejnego zdejmowania widm tej samej próbki analizowanej, umożliwiającą wykrywanie pierwiastków, których linje charakterystyczne są maskowane obecnością innych pierwiastków. Metoda ta umożliwia otrzymywanie szeregu kolejnych widm, w których zaczernienie linij poszczególnych pierwiastków w pionowym szeregu tych widm zmienia się dzięki różnej szybkości odparowywania pierwiastków, stanowiących analizowaną mieszaninę. Przez to zostaje określony typ pierwiastka, do którego ta linja należy, (n. p. zaczernienie linji potasowców maleje, ziem alkalicznych wzrasta, innych utrzymuje się (rycina 8).

Przy pomocy ostatniej metody można wykryć beryl już w stężeniu 0,01% w mieszaninach *Be* z *Na*, *K*, *Ba*, *Mg*, *Al*, *Si*, oraz w mieszaninie z naturalnym granitem — przy korzystaniu z linji 3131 Å, lub 2348,6 Å.

Na podstawie wyników doświadczalnych określono wpływ „tłumiący" różnych pierwiastków na emisję linij berylu. Kolejność ta jest następująca: *K*, *Na*, *Ba*, *Ca*, *Mg*, *Al*, *Si*. Jest ona zgodna z potencjałem jonizacji tych pierwiastków.

I. Instytut Chemiczny Uniwersytetu J. K. we Lwowie.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es sind zwei spektrographische Methoden der qualitativen und quantitativen Bestimmung des Berylliums in Mineralien und Gesteinen ausgearbeitet worden. Die experimentelle Anordnung und die Bedingungen werden beschrieben.

Die erste Methode beruht auf der Anwendung des hochgespannten schnell schwingenden elektrischen Bogens, welcher die Salzlösungen zur Emission der charakteristischen Strahlung erregt. In diesem Falle lässt sich das Beryllium qualitativ und quantitativ bis zu einer Konzentration von 0,0001% bei Anwesenheit von *Na*, *K*, *Li*, *Cs*, *B*, *Ca*, *Ba*, *Mg* und *Al*—Atomen auf Grund der Berylliumlinie λ — 3131 Å, bestimmen. Sind die Elemente *Fe*, *Ni*, *Co*, *Cr*, *Mn*, *Ti*, *Zr*, *Wo*, *V* und *Mo* anwesend, dann ist man gezwungen sich der Linie λ — 2348,6 Å zu bedienen. In diesem Falle kann noch ein Berylliumgehalt von 0,001% bestimmt werden. Auf Grund der Linie λ—2494 Å lässt sich nur noch ein Beryllium gehalt von 0,01% bestimmen.

In der zweiten Methode wurde als Erregungsquelle der gewöhnliche Gleichstrombogen benutzt. Es wurde dabei ein neues allgemeines Verfahren der Spektralanalyse ausgearbeitet. Dieses Verfahren besteht in der Möglichkeit die Linien der Elemente, deren Emission durch die Anwesenheit anderer Elemente verhindert wird, zu entdecken. Experimentell wird dies durch Photographieren der nacheinander verlaufenden Stadien der Verbrennung — und der damit verbundenen fraktionierten Destillation — der analysierten Probe erreicht. (s. die Figur 8 im Text).

Die letzte Methode erlaubt einen Gehalt von 0,01% Beryllium in Mischungen mit den Oxyden von *Na*, *K*, *Ba*, *Mg*, *Al*, *Si*, und mit dem natürlichen Granit, auf Grund der Linie λ — 3131 Å und 2348,6 Å zu bestimmen (s. die Fig. 9).

Die experimentellen Ergebnisse bestätigen die „dämpfende" (hindernde) Wirkung der verschiedenen anwesenden Elemente auf die Emission der Berylliumlinien. Die Grösse dieser „dämpfenden" Wirkung wird durch die Folge: *K*, *Na*, *Ba*, *Ca*, *Mg*, *Al*, *Si* wiedergegeben. Sie stimmt gut mit der Reihenfolge der Jonisationspotentiale dieser Elemente überein.

I. Chemisches Institut der J. K. Universität Lwów.

O przechowywaniu mieszanki mączek fosforytowych z superfosfatem

Sur la conservation d'un mélange des phosphates moulus avec le superphosphate

M. ZAGAJEWSKA

Nadeszło 14 lutego 1933

Rolnictwo nasze nawet w ostatnich latach kryzysowych zużywało znaczne ilości tomasówki, co wobec importu tego nawozu pociąga za sobą poważne obciążenie bilansu handlowego. Na uwagę powinny więc zasługiwać wszelkie próby zastąpienia tomasówki jakim produktem krajowym. Do nich należą badania nad wartością nawozową fosforytów krajowych, które doprowadzają do wniosku, że po odpowiednio dokładnem zmieleniu fosforyty krajowe (najwięcej dotychczas zostały zbadane fosforyty rachowskie) mogą stanowić cenny materjał nawozowy w określonych warunkach ich stosowania.

Wiadomą jest jednak rzeczą, że mączka fosforytowa stanowi źródło pokarmu fosforowego, z którego rośliny korzystają powoli; dla ułatwienia rozwoju roślinom we wczesnych stadjach, gdy one jeszcze nie zdążyły wytworzyć dostatecznie rozwiniętego systemu korzeniowego, w Anglji próbowano dawać do gleby niewielką dawkę superfosfatu, a zasadnicze nawożenie fosforowe wprowadzać w postaci mączki fosforytowej. W Estonji posunięto się dalej, stosując wprost mieszanki mączki fosforytowej z superfosfatem, licząc na to, że przez użycie do tego celu krajowych fosforytów uda się zmniejszyć import fosforytów zagranicznych.

W pracy niniejszej próbowano zbadać zachowanie się naszych fosforytów w tego rodzaju mieszance, zachodzić bowiem może obawa, że pod wpływem obecnego w fosforytach węglanu wapniowego nastąpi cofanie się rozpuszczalności P_2O_5 superfosfatu.

Do przygotowania mieszanek użyto fosforytów z Niezwisk i z Rachowa, zmielonych i przesianych w całości przez sito cementowe o 4900 oczkach na 1 cm^2. Mączka niezwiska zawierała 9,3% CO_2 oraz 23,8% P_2O_5, rachowska zaś 4,6% CO_2 i 15% P_2O_5. Mieszanki zawierały w sobie 80% mączki fosforytowej i 20% superfosfatu, mającego 17,4% P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie.

W I serji doświadczeń mieszanki przechowywano w piwnicy o względnie niskiej temperaturze, a o bardzo wysokiej wilgotności względnej; temperatura wynosiła średnio 12,8° (od 12,2) do 13,4°), wilgotność średnia była 95,8% (od 90,1 do 100%). Dla jeszcze większego spotęgowania wilgotności umieszczono próbki równolegle w eksykatorach z wodą.

Próbki samego superfosfatu, umieszczone w takich samych warunkach, wykazywały drobne tylko wahania w zawartości rozpuszczalnego P_2O_5. Wyniki analiz, podane w % pierwotnej ilości P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie mamy zestawione w tablicy I.

TABLICA I.

Czas przechowania	1 godz.		24 godż.		1 tydz.		4 tyg.		8 tyg.	
	Na powietrzu	W eksykatorze	Na powietrzu	W eksykatorze	Na powietrzu	W eksykatorze	Na powietrzu	W eksykatorze	Na powietrzu	W eksykatorze
Superfosfat	100	98	100	—	100	99	100	99	100	—
Superfosfat + mączka niezwiska	90	66	86	68	41	16	9	2	3	2
Superfosfat + mączka rachowska	100	100	100	98	91	85	—	81	73	68

Widzimy, że przy krańcowo złych warunkach przechowania nastąpić może bardzo poważne cofanie się rozpuszczalnego P_2O_5, odbywające się w mieszance z fosforytem niezwiskim znacznie prędzej i idące znacznie dalej, aniżeli przy użyciu fosforytu rachowskiego. Ten ostatni bowiem nawet przy trzymaniu mieszanki w eksykatorze po 8 tygodniach obniżył rozpuszczalność tylko o 30%.

Ponieważ normalnie nawozy przechowuje się nie przy tak wysokiej wilgotności względnej, wykonano II serję doświadczeń, tym razem z mieszanką niezwiską, trzymając ją w pomieszczeniu mniej wilgotnem: wilgotność średnio wyniosła 67,7% (od 54,8 do 85,1%); temperatura natomiast była wyższa niż poprzednio, a mianowicie średnio 19,6° (od 16,9° do 22,3°).

Otrzymane wyniki zebrano w tablicy II.

TABLICA II.

Czas przechowania	24 godz.		1 tydz.		2 tyg.		4 tyg.	
	Na powietrzu	W eksykatorze	Na powietrzu	W eksykatorze	Na powietrzu	W eksykatorze	Na powietrzu	W eksykatorze
Superfosfat	100	—	100	100	100	—	100	89
Superfosfat + mączka niezwiska	86	31	81	4	73	3	62	2

Widzimy, że podwyżka temperatury przyśpieszyła jeszcze cofanie się rozpuszczalności w mieszance, trzymanej w eksykatorze; natomiast obniżenie wilgotności powietrza — mimo przyśpieszającego działania podwyższonej temperatury — znacznie zwolniło tempo cofania się rozpuszczalności P_2O_5 superfosfatu.

Jednakże mączka niezwiska nawet w lepszych warunkach przechowywania wywołała silniejsze cofanie się, aniżeli mączka rachowska, trzymana w warunkach gorszych; przypisać to należy zapewne różnicy w zawartości węglanów w obu tych mączkach fosforytowych.

Zakład Chemji Rolniczej
Uniwersytetu Jagiellońskiego.

RÉSUMÉ.

Des mélanges de poudre de phosphates et de superphosphate furent conservés dans des conditions différentes. La solubilité du P_2O_5 du mélange dans l'eau diminuait avec le temps au fur et à mesure que la température, l'humidité relative de l'air et la teneur du phosphate en carbonates étaient plus élevées.

Badania porównawcze pokładów kolejowych nasyconych lalitem, krezonaftem i chlorkiem cynku

Recherches comparatives sur traverses de chemin de fer, injectées à polychlorophénolates, krezonaphte, chlorure de zinc

Inż: CHRISTO NIKOŁOW

Nadeszło 12 maja 1933

Celem niniejszej pracy było zbadanie porównawcze zachowania się wymienionych antyseptyków w technicznych warunkach nasycenia. Materjałem badań były z jednej strony, normalne podkłady kolejowe nasycone komisyjnie rozczynami lalitu[1]), rozmaitej koncentracji w Nasycalni w Wielkim Chełmie na Śląsku; z drugiej zaś strony podkłady kolejowe nasycone krezonaftem i chlorkiem cynku wybrane również komisyjnie z zapasów podkładów przygotowanych do ułożenia w torach kolejowych.

W ten sposób otrzymano materjał wyjściowy, ściśle identyczny z materjałem leżącym w torach kolejowych (w stosunku do materjału nasyconego chlorkiem cynku i krezonaftem). Porównanie zachowania się materjału, o znanych własnościach, z badanym materjałem, nasyconym lalitem, może wyjaśnić mniejszą, lub większą wartość lalitu w porównaniu ze znanymi środkami impregnacyjnemi.

W tym celu zbadano po pięć normalnych podkładów kolejowych, nasyconych roztworami lalitu o stężeniach: 0,6%, 0,8% i 1,0%; roztworem chlorku cynkowego i krezonaftem o stężeniach takich, jakich używają nasycalnie podkładów kolejowych.

Podkłady, nasycone roztworami lalitu, były wybrane do badania w ten sposób, z pomiędzy nadesłanych 51, że wzięto z każdego stężenia po jednym podkładzie o najniższem indywidualnem pobraniu antyseptyku, po 3 — o średniem i po 1 — o najwyższem.

Oprócz tego zostały zbadane roztwory lalitu, pobrane w nasycalni przed i po nasyceniu podkładów oraz handlowy lalit, z którego roztwory te były sporządzone.

Analiza chemiczna roztworów lalitu, jak również i stałego lalitu miała na celu oznaczenie zawartości soli sodowej trójchlorofenolu. Oznaczenie to przeprowadzono drogą pośrednią — oznaczając chlor, który w roztworach lalitu jest trojakiego rodzaju, a mianowicie: chlor organiczny (bezpośrednio związany w pierścieniu benzenowym), chlor pochodzący z sody (jako zanieczyszczenie), użytej do otrzymania lalitu, w myśl równania:

$$C_6H_2Cl_3OH \xrightarrow{Na_2CO_3} C_5H_2Cl_3ONa$$

oraz chlor zawarty w wodzie, w której rozpuszczono lalit. W stałym lalicie oznaczono tylko chlor organiczny i chlor z sody.

Przeprowadzono następujące oznaczenia:

1) Zawartość chloru ogólnego w roztworach i w stałym lalicie — metodą St. Warunis'a[2]).

2) Suma zawartości chloru jonowego z Na_2CO_3 i wody w roztworach i zawartość chloru jonowego w stałym lalicie — po uprzedniem oddzieleniu trójchlorofenolu zapomocą zakwaszenia kwasem octowym i ekstrakcji benzenem.

3) Zawartość chloru jonowego z wody, użytej do rozpuszczenia lalitu, oznaczono z różnicy pomiędzy ogólnym chlorem jonowym roztworów o danych stężeniach, a chlorem jonowym roztworów o tych samych stężeniach, przygotowanych na wodzie dystylowanej, wolnej od chloru.

4) Zawartość chloru organicznego oznaczono z różnicy pomiędzy chlorem ogólnym a chlorem jonowym.

[1]) W. Iwanowski i S. Turski Trójchlorofenole i ich zastosowanie w technice.

[2]) Chem. Ztg. 35/906, 1911.

TABLICA I.

Wyniki analizy roztworów lalitu i stałego lalitu.

1	2	3	4				5		6
Badana substancja	Do badania wzięto odnośnego roztworu w g	Ilość $AgCl$ w gramach	Ilość chloru w 100 g roztworu (w gramach)				Zawartość różnego pochodz. chloru w %/%		Rzeczywiste stężenie roztworów w%/%
			ogólny	z wody	jonowy	organiczny	organiczny	jonowy	
Roztwór lalitu o stęż. 0,6% przed nasycaniem	19,9420	0,1679	0,2093	ślady	0,0616	0,1477	70,57	29,43	0,44
Roztwór lalitu o stęż. 0,6% po nasyceniu	20,0048	0,1542	0,1907	ślady	0,0561	0,1346	70,58	29,42	
Roztwór lalitu o stęż. 0,8% przed nasycaniem	19,9854	0,2075	0,2569	ślady	0,0756	0,1813	70,57	29,43	0,54
Roztwór lalitu o stęż. 0,8% po nasyceniu	20,0317	0,2024	0,2500	ślady	0,0736	0,1764	70,56	29,44	
Roztwór lalitu o stęż. 1,0% przed nasycaniem	20,0757	0,2448	0,3017	ślady	0,0888	0,2129	70,57	29,43	0,64
Roztwór lalitu o stęż. 1,0% po nasyceniu	20,0770	0,2376	0,2928	ślady	0,0861	0,2067	70,59	29,41	rzeczywista zawartość trójchlorofenolu 70,01
stały lalit	0,2258	0,4343	47,58	—	—	33,97	71,39	—	
stały lalit	0,2948	0,1622	—	—	13,61	—	—	28,61	
$C_6H_2Cl_3$ ONa chem. czyst.	—	—	—	—	—	48,48	100,00	—	

Tablica I podaje wyniki analizy roztworów lalitu i stałego lalitu.

Z tablicy tej widać, że zarówno w roztworach jak i w stałym lalicie chlor organiczny stanowi około 71,00% ogólnego chloru, pozatem, że stały lalit zawiera 70% soli sodowej trójchlorofenolu, wreszcie, że badane roztwory zawierają 0,44%, 0,54% i 0,64% soli sodowej trójchlorofenolu.

Aby próbki, wzięte do badań, odpowiadały całości podkładów, pobrano je ze środka i w odległości 650 *mm* od końców podkładów. Zanim przystąpiono do poszczególnych oznaczeń zbadano próbki makroskopowo. Badania te miały na celu oznaczenie stanu drewna, głębokości twardzieli, zwartości (ilość pierścieni rocznych w 100 *mm*), oraz stosunku bieli do twardzieli. Wiadomo bowiem, że zarówno pobranie indywidualne, jak i głębokość i równomierność nasycenia zależą nietylko od własności fizycznych antyseptyków, sposobu i warunków nasycania, lecz również i od tych czynników.

Wyniki badań zewnętrznych przedsta-

TABLICA II.

Wyniki badań zewnętrznych podkładów.

Numer podkładu	Antyseptyk	Pobranie antysept. *kg* na 1 podkład	Stan podkładu	Twardziel na głębokości w *mm*	Zwartość na 100 *mm*	Stosunek bieli do twardzieli
1	$ZnCl_2$	nieznane	zasiniony	10 — 68	36 — 40	1,14
2	,,	,,	zdrowy	15 — 70	53 — 62	1,13
3	,,	,,	sł. zasiniony	55 — 103	25 — 33	2,85
4	,,	,,	zasiniony	60 — 90	33	3,02
5	,,	,,	zdrowy	4 — 37	60	3,96
6	krezonaft	,,	,,	14 — 68	80	1,10
7	,,	,,	,,	31 — 88	35 — 43	2,35
8	,,	,,	zasiniony	18 — 67	57 60	1,65
9	,,	,,	zdrowy	4 — 50	69 — 72	0,67
10	,,	,,	zasiniony	27 — 60	27 — 60	1,35
30	lalit 0,6%	10,5	zdrowy	0 — 55	40 — 49	0,49
40	,, ,,	18,5	sł. zasiniony	0 — 55	38 — 43	0,70
50	,, ,,	20,0	zasiniony	0 — 70	47 — 66	1,10
49	,, ,,	21,5	sł. zasiniony	17 — 62	45 — 47	0,92
41	,, ,,	34,5	zasiniony	54 — 87	24 — 37	2,68
64	,, 0,8%	8,0	zdrowy	0 — 20	34 — 43	0,11
85	,, ,,	18,5	zasiniony	11 — 80	54 — 63	2,08
95	,, ,,	20,0	zdrowy	25 — 80	48 — 50	1,43
98	,, ,,	21,5	zasiniony	20 — 65	55 — 57	1,26
114	,, ,,	29,0	,,	43 — 100	41 — 49	2,41
128	,, 1,0%	9,0	zdrowy	0 — 26	80 — 90	0,18
117	,, ,,	19,0	zasiniony	44 — 75	57 — 69	1,61
161	,, ,,	20,5	zdrowy	0 — 62	58 — 63	0,89
166	,, ,,	22,0	zasiniony	36 — 65	40 — 41	1,64
162	,, ,,	36,5	,,	40 — 80	33 — 34	4,31

wione są w tablicy II. Z tablicy tej widać, że 60% badanych podkładów posiadało siniznę.

Badania podkładów prowadzone były w dwuch kierunkach:

1) chemicznym: a) oznaczenie ilości antyseptyków w warstwach o głębokościach 0/2 *mm;* 2/10; 20/25; 30/50; i 70/80 *mm;* b) oznaczenie wymywalności dla chlorku cynkowego i lalitu;

2) biologicznym: porównanie odporności podkładów, nasyconych lalitem, chlorkiem cynkowym i krezonaftem na działanie grzybów drzewnych *Coniophora Cerebella* i *Polyporus Vaporarius* na głębokościach 0/2; 10/12; 20/22; 30/32 i 50/52 *mm.*

Metody badań chemicznych.

Do wszystkich oznaczeń brano po ± 10 *g* próbki podkładów, pokrajanych na drewienka wymiarów zapałek.

1) Oznaczenie wilgoci: przez suszenie próbki do stałego ciężaru w 103 — 105° (ok. 8 *godz.*).

2) Oznaczenie krezonaftu: przez ekstrakcję drewienek benzenem, oddystylowanie tegoż na łaźni wodnej i zważenie pozostałości po wysuszeniu przez 1,5 *godz* w 95°.

3) Oznaczenie chlorku cynkowego: przez zwęglenie drewienek, rozpuszczenie popiołu w 2 *n* H_2SO_4 i oznaczenie w roztworze cynku metodą Galetti'ego—Fahlberg'a[3])

4) Oznaczenie lalitu: a) Chlor ogólny. Drewienka ekstrahowano benzenem, zawierającym 5 cm^3/l lodowatego CH_3COOH. Ekstrakt po zalkalizowaniu roztworem chemicznie czystej (nie zawierającej *Cl*) sody, ogrzewano przez 30 *min* pod chłodnicą zwrotną, oddystylowano benzen, odparowano pozostałość do suchości i w suchej pozostałości oznaczono chlor ogólny według St. Warunis'a.

b) Chlor jonowy. Ekstrakcję prowadzono jak wyżej. Po oddystylowaniu benzenu i oddzieleniu oleju kreozotowego przez odsączenie, przesącz zakwaszano kwasem octowym i wydzielone wolne chlorofenole wyciągano zapomocą trzykrotnego skłócenia z benzenem w rozdzielaczu. W warstwie wodnej oznaczano chlor jonowy zwykłym sposobem przez strącanie $AgNO_3$.

c) Chlor organiczny. Obliczano z różnicy pomiędzy chlorem ogólnym a jonowym i przeliczano na sól sodową trójchlorofenolu.

Obliczanie wyników. Wobec tego, że drzewo zawiera zawsze pewną ilość wilgoci, która zależy od pory roku, ilości opadów atmosferycznych w danej miejscowości, gatunku drzewa, antyseptyku i t. p. wyniki analizy przeliczano zakładające że drzewo zawiera 80% drewna i 20% wody.

Wyniki analizy chemicznej zestawione są w tablicy III.

TABLICA III.

Średnia procentowa zawartość antyseptyków w przeliczeniu na 80% s. s. drewna.

Nr. podkładu	Antyseptyk	Głębokość warstwy w *mm*				
		0/2	2/20	20/25	30/50	70/80
1	$ZnCl_2$	3,93	2,77	1,33	0,78	—
2	,,	1,89	2,41	0,67	0,48	—
3	,,	3,11	2.89	1,35	0,64	0,30
4	,,	1,10	1,46	1,08	0,68	0,46
5	,,	1,38	1,09	0,63	—	—
6	Krezonaft	11,91	11,56	10,23	9,01	—
7	,,	11,05	9,64	8,32	6,73	5,59
8	,,	12,68	11,05	6,65	1,68	—
9	,,	6,94	5,84	4,77	4,00	—
10	,,	9,32	9,12	6,53	4,54	—
30	Lalit	0,27	0,25	0,11	0,04	—
40	,,	0,35	0,39	0,21	0,08	--
50	,,	0,37	0,38	0,16	0,07	—
49	,,	0,35	0,35	0,16	0,09	—
41	,,	0,39	0,45	0,26	0,10	0,04
64	,,	0,45	0,34	—	—	—
85	,,	0,36	0,33	0,20	0,13	—
95	,,	0,36	0,32	0,20	0,14	—
98	,,	0,43	0,34	0,22	0,14	—
114	,,	0,34	0,28	0,24	0,20	0,05
128	,,	0,44	0,39	-	—	—
117	,,	0,47	0,38	0,07	0,04	—
161	,,	0,49	0,45	0,25	0,20	—
166	,,	0,45	0,36	0,23	0,18	—
162	,,	0,41	0,37	0,21	0,17	0,06

Oznaczanie wymywalności. Podkłady, leżące w torze, ulegają w znacznym stopniu działaniu wody deszczowej, która wymywa antyseptyki. Jednak woda, w chwili dojścia do podkładu poprzez warstwę żwiru, piasku i ziemi, różni się znacznie od czystej wody deszczowej, gdyż zawiera rozpuszczone składniki gleby. Aby jaknajbardziej zbliżyć się do warunków normalnych wodę do badań przygotowano w sposób następujący: sporządzono mieszaninę wody wodociągowej z kredą, poczem przepuszczano przez nią CO_2 w ciągu około 2 godzin, po odstaniu się i sklarowaniu odsączano, i przesącz używano do badań.

Konwencjonalną ilość wody, użytej do oznaczenia wymywalności, obliczano na zasadzie danych P. I. M. za rok 1924, w dorzeczu Niemna, gdzie ilość opadów atmosferycznych wyniosła 718 mm/m^3. Stąd, wychodząc z wymiarów podkładu obejmują 5 cm^3 wody na 1 cm^3 podkładu. Dodano jeszcze 50% nadmiaru i w sumie otrzymano 7,5 cm^3 wody na 1 cm^3 podkładu.

Określoną objętość drewienek moczono dostateczną do ich pokrycia ilością wody, poczem wymywano resztę obliczonej ilości wody, regulując dopływ tak, aby wymywanie

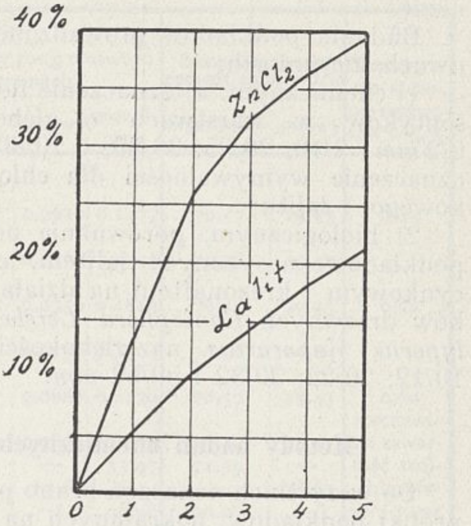
[3]) Struszyński: Analiza Techniczna, 397.

trwało około 8 *godz*. Ponieważ ta ilość wody odpowiada rocznym opadom atmosferycznym, nazwano ją „rocznem wymywaniem drzewa". Po „roku wymywania" robiono przerwę około 1 doby w celu zrównania stężenia antyseptyka w drzewie, poczem wymywano dalej. Całkowita ilość przepuszczonej wody odpowiadała „5 latom wymywania" + 50%.

Do oznaczenia wymywalności wybrano z podkładów, nasyconych chlorkiem cynkowym, podkład Nr. 1, który według analizy chemicznej wykazał największe pobranie antyseptyka. Z podkładów nasyconych lalitem wybrano podkłady, oznaczone numerami 50, 95 i 161 o średniem pobraniu antyseptyka (po jednym z każdego stężenia).

Wodę odpływową zbadano na zawartość $ZnCl_2$ i lalitu, oznaczając cynk, chlor ogólny, chlor jonowy i chlor zawarty w wodzie, użytej do wymywania. Z różnicy pomiędzy chlorem ogólnym a sumą chloru jonowego znaleziono chlor organiczny, którego ilość wynosiła po 2 „latach wymywania" 3,48% wymytego chloru ogólnego.

Wyniki badań wymywalności ilustruje podany wykres, gdzie na osi odciętych odło-



żono lata wymywania, a na osi rzędnych — % wymytego antyseptyka. Jak widać z wykresu chlorek cynkowy wymywa się dwa razy prędzej niż lalit.

TABLICA IV.

Zestawienie wyników badań biologicznych.

Grzyb. *Coniophora Cerebella.*

Numer podkładu	Antyseptyk	Głębokość warstwy w *mm*						Przeciętna dla bieli podkładu	Siła grzybobójcza antyseptyku
		0/2	10/12	20/22	30/32	50/52	twardziel		
1	chlorek cynk.	4	4	0	0	0	0		
2	,, ,,	6	6	0	—	—	0		
3	,, ,,	6	0	0	0	0	0		
4	,, ,,	0	4	0	0	0	0		
5	,, ,,	6	0	0	0	0	0		
przeciętna	,, ,,	$4^2/_5$	$2^4/_5$	0	0	0	0	1,44	1
6	krezonaft	6	5	4	$3^1/_2$	3	0		
7	,,	$5^1/_2$	5	$3^2/_3$	$3^1/_2$	3	0		
8	,,	$5^1/_6$	4	$4^2/_3$	0	0	0		
9	,,	$3^1/_2$	2	$1^1/_3$	3	—	0		
10	,,	4	4	2	2	0	0		
przeciętna	,,	$4^5/_6$	4	$2^1/_5$	$2^3/_5$	$1^1/_2$	0	3,05	2,12
30	lalit 0,6%	4	4	0	2	—	0		
40	,, ,,	$4^2/_3$	4	4	$3^5/_6$	—	0		
50	,, ,,	$5^1/_3$	$5^1/_3$	5	$4^2/_3$	$3^1/_6$	0		
49	,, ,,	$5^1/_3$	$5^1/_3$	$4^1/_6$	$3^1/_2$	1	0		
41	,, ,,	$5^1/_6$	$4^2/_3$	$5^1/_3$	$3^2/_3$	0	0		
przeciętna	,, ,,	$4^9/_{10}$	$4^2/_5$	$3^7/_{10}$	$3^1/_2$	$1^1/_{24}$	0	3,56	2,47
64	lalit 0,8%	6	$3^1/_2$	—	—	—	0		
85	,, ,,	6	$5^1/_2$	$4^1/_2$	5	0	0		
95	,, ,,	$5^2/_3$	5	$3^2/_3$	$2^1/_3$	0	0		
98	,, ,,	$5^1/_3$	$5^1/_2$	5	$^1/_3$	0	0		
114	,, ,,	$5^2/_3$	4	$4^2/_3$	$3^5/_6$	0	0		
przeciętna	,, ,,	$5^{11}/_{15}$	$4^2/_3$	$4^1/_2$	$2^7/_8$	0	0	3,60	2,50
128	lalit 1,0%	$5^1/_2$	$5^1/_2$	$1^1/_2$	—	—	0		
117	,, ,,	$5^1/_3$	$4^1/_3$	0	—	0	0		
161	,, ,,	6	$5^1/_2$	$4^2/_3$	—	$2^1/_3$	0		
166	,, ,,	$5^1/_2$	$5^1/_3$	$4^2/_3$	—	$2^1/_3$	0		
162	,, ,,	$5^2/_3$	$5^1/_2$	4	—	$^1/_6$	0		
przeciętna	,, ,,	$5^2/_3$	$5^1/_4$	3	—	$1^1/_{24}$	0	3,58	2,49

TABLICA V.

Zestawienie wyników badań biologicznych.

Grzyb: *Polyporus Vaporarius.*

Numer podkładu	Antyseptyk	Głębokość warstwy w *mm* 0/2	10/12	20/22	30/32	50/52	twardziel	Przeciętna dla bieli podkładu	Siła grzybobójcza antyseptyka
1	chlorek cynk.	0,5	0,22	0,5	0,5	0	0		
2	,, ,,	1	0,83	0	0	0	0		
3	,, ,,	0,17	2,5	0,17	0,33	0	0		
4	,, ,,	0,17	1,33	0	1,17	0	0		
5	,, ,,	1	1,83	0	0	0	0		
przeciętna	,, ,,	0 56	1,33	0,13	0,4	0	0	0,43	1
6	krezonaft	4,33	3,83	2,83	2,33	1,83	0		
7	,,	4,80	2,83	2	0,33	0	0		
8	,,	2,50	2,5	0,66	0	0	0		
9	,,	0	0	0	0	—	0		
10	,,	0,33	2,33	0	0	0	0		
przeciętna	,,	2,4	2,5	1,1	0,53	0,5	0	1,45	3,37
30	lalit 0,6%	3,5	5,17	4,4	0,33	—	0		
40	,, ,,	3,5	4,66	2,33	0,5	—	0		
50	,, ,,	3	4,66	4,66	3,17	0	0		
49	,, ,,	3	3,83	3	0,66	0,83	0		
41	,, ,,	3,5	2,83	4,17	4,66	0	0		
przeciętna	,, ,,	3,3	4,23	3,8	1,75	0,06	0	2,65	6,16
64	lalit 0,8%	1,83	5,33	—	—	—	0		
85	,, ,,	3,83	2	1,33	2	0,33	0		
95	,, ,,	3	2,33	1,5	0,83	0	0		
98	,, ,,	2,66	2,83	2	0,5	0	0		
114	,, ,,	3,33	4,66	4	2,5	1,17	0		
przeciętna	,, ,,	2,93	3,4	2,2	1,5	0,38	0	2,08	4,84
128	lalit 1,0%	3,83	4,83	0,5	—	—	0		
117	,, ,,	5,5	1	0,33	1	0,83	0		
161	,, ,,	5,66	5,66	4,66	5,83	1,66	0		
166	,, ,,	5,5	5,5	5,5	5,83	0,33	0		
162	,, ,,	5,5	5	4	3,5	0	0		
przeciętna	,, ,,	5,2	4,4	3	3,66	0,66	0	3,40	7,91

TABLICA VI.

Wyniki badań biologicznych próbek, po poddaniu ich wymywaniu.

Antyseptyk	Lata wymywania	Głębokość warstwy w *mm* 0/2	10/12	20/22	30/32	40/42	Grzyb
$ZnCl_2$	I	0,5	0	0	0	0	*Coniophora Cerebella*
,,	II	0	0	0	0	0	,, ,,
,,	III	0	0	0	0	0	,, ,,
,,	IV	0	0	0	0	0	,, ,,
,,	V	0	0	0	0	0	,, ,,
Lalit 0,6%	I	5	5	4	5	3	,, ,,
,,	II	6	5,5	5,5	5	4	,, ,,
,,	III	6	6	5	6	5,5	,, ,,
,,	IV	5,5	6	6	6	2	,, ,,
,,	V	6	6	6	5	6	,, ,,
$ZnCl_2$	I	0	0	0	0	0	*Polyporus Vaporarius*
,,	II	0	0	0	0	0	,, ,,
,,	III	0	0	0	0	0	,, ,,
,,	IV	0	0	0	0	0	,, ,,
,,	V	0	0	0	0	0	,, ,,
Lalit 0,6%	I	6	5	6	5,5	6	,, ,,
,,	II	6	5,5	6	5,5	5,5	,, ,,
,,	III	6	5,5	5	5,5	5	,, ,,
,,	IV	6	5,5	5	4	0	,, ,,
,,	V	6	5,5	5,5	0	0	,, ,,

Badania biologiczne.

Do badań biologicznych wybrano metodę, stosowaną przez Zakład Technologji Fermentacji i Produktów Spożywczych Politechniki Warszawskiej. Czyste kultury grzybów drzewnych *Coniophora Cerebella* i *Polyporus Vaporarius* sprowadzono z Centrali Grzybowej w Amsterdamie. Przygotowane i przesterylizowane próbki badanych podkładów były zakażone kępkami grzybów rozrośniętych na jałowych trocinach, zwilżonych 5% roztworem sacharozy i 0,1% fosforanu amonowego, i umieszczone w przesterylizowanych naczyńkach Petri'ego. Celulozę i bibułę w naczyniach utrzymywano stale w stanie wilgotnym, podlewając w miarę potrzeby (wysychania) wyjałowioną wodą.

Stopień działania antyseptyków oceniano według następującej skali:

Grzyb rośnie na drzewie	0
Grzyb rośnie słabo na drzewie	0,5
Grzyb rośnie dobrze na trocinach . .	1
Grzyb rośnie na trocinach	2
Grzyb rośnie słabo na trocinach . . .	3
Grzyb rośnie bardzo słabo na trocinach	3,5
Grzyb żyje na trocinach	4
Grzyb żyje słabo na trocinach	5
Grzyb żyje bardzo słabo na trocinach .	5,5
Grzyb nie żyje	6

Wyniki badań biologicznych podają tablice IV i V. W ostatniej rubryce tych tablic podana jest porównane siły grzybobójczej każdego antyseptyku obliczone w sposób następujący:

Za jednostkę wzięto wyniki najniższe, czyli przeciętną ocenę dla podkładów, nasyconych chlorkiem cynkowym i obliczono przeciętne dla innych grup.

Wyniki badań biologicznych próbek, które zostały poddane wymywaniu, zestawione są w tablicy VI.

Streszczenie.

Streszczając wyniki powyższych badań można stwierdzić co następuje:

1) Z tablicy 1 stwierdzamy, że drewno wyciąga z rozczynu lalitu ten ostatni. Ubytek ten dochodzi do ± 7% ogólnej zawartości i zauważa się silniej przy niższych koncentracjach.

2) Odporność próbek badanych podkładów, nasyconych chlorkiem cynkowym, krezonaftem, roztworem lalitu o stężeniu 1,0%, na działanie grzyba *Coniophora Cerebella* mają się do siebie jak 1:2, 12:2, 47:2, 50:2, 49 (tablica IV).

3) Odporność próbek tych samych podkładów na działanie grzyba *Polyporus Vaporarius* mają się do siebie jak 1:3,37:6, 16:4,84:7,91 (tablica V).

4) Z tablicy IV i V, a szczególniej IV widać, że odporność drzewa nasyconego rozczynami 0,8 i 1% lalitu, w porównaniu z takimiż nasyconymi 0,6% nie wzrasta już. Również stałą (w granicach ścisłości doświadczenia) pozostaje siła grzybobójcza nasycenia.

Dowodzi to że już rozczyn 0,6 lalitu wprowadza taki nadmiar skutecznego antyseptyka, że dalsze podnoszenie koncentracji jest zbędne i efektu grzybobójczego nie podnosi.

5) Wymywalność próbek badanych podkładów, nasyconych chlorkiem cynkowym, w ciągu 5-ciu „lat wymywania" wynosi około 40% początkowej ilości antyseptyku, zawartego w tych próbkach (wykres).

6) Wymywalność chloru ogólnego z podkładów nasyconych roztworami lalitu zbadana w tych samych warunkach, stanowi około 22% początkowej jego ilości (Wykres).

Wymywalność chloru jonowego i organicznego wynosi: po 2-ch „latach wymywania" 96,52% chloru jonowego, 3,48% chloru organicznego (lalitowego). Dowodzi to, że z drzewa nasyconego lalitem wymywają się przeważnie nieaktywne chlorki metali — natomiast aktywny chlor związków organicznych prawie wcale. Jest on prawie 7 razy trudniej wymywalny, niż chlorek cynku.

7) Odporność na działanie grzybów *Coniophora Cerebella* i *Polyporus Vaporarius*, próbek podkładów, nasyconych chlorkiem cynkowym, spada do zera po pierwszym roku wymywania, przyczem grzyby rozwijąja się na wszystkich warstwach jednakowo (tablica VI). Tablica ta odpowiada warunkom wapiennego podłoża (względnie twardej wody gruntowej).

8) Odporność na działanie grzybów *Coniophora Cerebella* i *Polyporus Vaporarius* próbek badanych podkładów, nasyconych roztworem lalitu o stężeniu 0,6%, 0,8% i 1,0% nie zmienia się po 5-ciu „latach wymywania" (tablica VI), co wynika z prawie niezmiennego stężenia trójchlorofenolu w podkładach wskutek jego bardzo małej wymywalności.

RÉSUMÉ.

1. Les résistances contre l'action du champignon *Coniophora Cerebella* des échantillons du bois imprégnés à l'aide de $ZnCl_2$, de krezonaphte de solutions de lalith à 0,6%, 0,8% et 1,0% sont en proportion: 1 : 2, 12 : 2, 47 : 2, 50 : 2,49.

2. Les résistances des mêmes échantillons contre l'action du champignon *Polyporus Vaporarius* sont en proportion 1 : 3,37 : 6, 16 : 4, 84 : 7,91.

3. La lavabilité des échantillons du bois imprégné à l'aide de $ZnCl_2$ durant 5 „années de lavabilité" est 40% de la quantité initiale de l'antiseptique.

4. La lavabilité du chlore total des échantillons du bois imprégné à l'aide de lalith, étudiée dans des mêmes conditions est 22% de sa quantité initiale.

5. La lavabilité du chlore ionique et organique est: après 2 „années de lavabilité": 96,52% du chlore ionique, et 3,48% du chlore organique (provenant de lalith).

6. La résistance contre l'action des champignons *Coniophora Cerebella* et *Polyporus Vaporarius* des échantillons du bois imprégné à l'aide de $ZnCl_2$ tombe jusqu' à zéro aprés la première „année de lavabilité", les champignons se développant sur toutes les couches également.

7. La résistance contre l'action des champignons *Coniophora Cerebella* et *Polyporus Vaporarius* des échantillons du bois imprégné à l'aide des solutions de lalith à 0,6%, 0,8% et 1,0% ne change pas après 5 „années de lavabilité" ce qui résulte de la concentration inaltérable du trichlorphénol grace à sa lavabilité très petite.

TADEUSZ KUCZYŃSKI.

Metodyka nauczania technologji chemicznej

Méthodes d'enseignement de la chimie industrielle

Jako główne utylitarne zadanie nauczania technologji chemicznej stawiamy sobie jak najlepsze obsłużenie przemysłu chemicznego ludźmi, którzy wypełniają stawiane im przez życie i praktykę zadania w sposób zadowalający.

Dla rozwiązania tego postulatu należy się przedewszystkiem zastanowić jakie zagadnienia staną przed inżynierem chemikiem technologiem, który ukończy najwyższą szkołę fachową.

Zadania te można w praktyce zredukować do następujących:

1) projektowanie fabryk chemicznych,
2) prowadzenie czyli zarządzanie ruchem fabryki chemicznej,
3) kontrola ruchu przez kierownictwo laboratorjum.

Słyszy się bardzo często pewnego rodzaju paradoks, że doskonała znajomość chemji, a szczególnie chemji fizycznej wystarcza na przebicie się przez trudne zagadnienia stawiane w życiu inżynierowi chemikowi. Dalsze nauki on sam jako następcze przyswoi sobie z biegiem czasu i po kilku lub kilkunastu latach praktyki uzupełni swoje wiadomości do wymaganych przez przemysł. Przemysł potrafi teoretycznie przygotowanego inżyniera z wygimnastykowanym umysłem łatwo już wyuczyć i wyspecjalizować w odpowiednim kierunku. Te powiedzenia stwierdzają fakt, że każdą naukę trzeba poznawać od podstaw, a brak podstaw niczem się już nie da nadrobić.

Zadaniem szkoły technicznej jest jednak wykształcenie nieco innego człowieka, aniżeli go może dać dobry, nastawiony w kierunku chemji, uniwersytet. Nauczania rozwiązywania tych trzech zagadnień zasadniczych stawianych technikowi podjął się nowy dział nauki technologji chemicznej t. zw. inżynierja chemiczna. Stała się ona nauką podstawową technologji chemicznej. W każdym kraju dodaje się do niej pewną ilość technologij chemicznych specjalnych, które się obarcza już dostarczaniem specjalistów z pewnego działu technologji dla przemysłów, w danym kraju tak silnie rozwiniętych, że corocznie potrzebują dużego zastępu pracowników. Jest to kierunek utylitarny na krótką metę w przeciwieństwie do t. zw. programu rozwojowego.

Przypomnę tu historję powstania nauki inżynierji chemicznej w okresie racjonalizacji technologji chemicznej. Przed wojną przemysł chemiczny i technologja chemiczna rozwijały się niemal wyłącznie tylko w jednym kraju, który posługiwał się empiryzmem w stwarzaniu dużej aparatury chemicznej a mając olbrzymie doświadczenie bez nauki i bez teorji doprowadził do budowy wcale niezłych niektórych aparatów, eksperymentując nieraz przez długie lata w średniej i wielkiej skali. Okres wojny wymagał stworzenia wielkiego przemysłu chemicznego w innych krajach nieposiadających tradycji. Aparaturę należało najpierw teoretycznie opanować i dopiero budować na podstawie pewnych teoretycznych rozważań. W tych krajach powstała nauka inżynierji chemicznej (technologja ogólna), która uczy wyboru i sposobów obliczania aparatów służących w wielkiej skali do wykonywania reakcji chemicznej i nadto czynności głównych i ubocznych potrzebnych przy produkcji chemicznej. Oprócz tego zajmuje się ona nauką o wykonywaniu pomiarów przystosowanych do wielkiej skali fabrycznej. Łączy ona wszystkie działy technologji chemicznej przez ustalenie pewnych typów reakcji chemicznej i pewnej ilości czynności. Bezwarunkowo powstała ona także częściowo skutkiem tego, że okazała się praktyczna niemożność wytworzenia przez tyle lat dostatecznego grona mechaników, którzyby ujęli zagadnienia konstrukcji aparatów chemicznych ze stanowiska ich celowości i użytkowania przez przemysł. Inżynierja chemiczna nie zajmuje się już zasadami reakcji chemicznej, który to dział należy do chemji, tylko z nich korzysta. Niepodaje jakichkolwiek opisów i tem głównie różni się od dawnej technologji chemicznej. W niczem nie konkuruje z architekturą ani z mechaniką i nie uczy konstrukcji mechanicznej aparatów, opartej na wytrzymałości mechanicznej materjałów.

Zaletą tej nauki jest to, że daje ona w rękę metodę pozwalającą każdemu na zorjentowanie się w każdej fabrykacji, choćby on jej przedtem nieznał i stwarza możność bardzo szybkiego opanowania wszystkich zagadnień związanych z danym bliżej nieznanym mu przemysłem. Nauka ta jest najbardziej związana z życiem, jest nauką najbardziej techniczną i dlatego chciałbym przedstawić jej sposoby postępowania. Równocześnie ta nauka najlepiej przygotowuje inżyniera do rozwiązywania zadań stawianych mu w praktyce.

Główne działy nauki inżynierji chemicznej są następujące:

Obliczanie i konstrukcja na podstawie teorji aparatury potrzebnej do przeprowadzenia typów reakcji chemicznej. Co do podziału reakcji chemicznej na typy istnieją jeszcze rozbieżne zdania. Ma się wrażenie, że kształtuje się podział na dwie grupy, reakcyj monofazowych i wielofazowych czyli międzypowierzchniowych (przebiegających na powierzchni styku) a te grupy dzielą się według stanów skupienia na typy i podtypy:

---

[1]) Odczyt wygłoszony dnia 12 kwietnia w Katowicach w Związku Inżynierów Chemików.

1) Reakcje chemiczne gazowe.
2) Reakcje między cieczami względnie roztworami mieszającemi się ze sobą.
3) Reakcje między gazem a cieczą.
4) Reakcje między gazem a ciałem stałgm.
5) Reakcje między cieczami nie mieszającemi się ze sobą.
6) Reakcje między cieczą a çiałem stałem.
7) Reakcje wysoko temperaturowe między ciałami w zwykłej temperaturze stałymi.

Wszystkie te reakcje dzieli się na podtypy endotermiczne i egzotermiczne, z wytworzeniem nowej fazy a także podtypy, charakteryzujące się specjalnym sposobem postępowania jak reakcje wysokociśnieniowe i reakcje inne np. między roztworami z równoczesnem wykorzystaniem egzotermiczności dla odparowania cieczy i t. p.

Niektórzy autorowie dzielą na inne typy np. wszystkie reakcje wysokociśnieniowe bez względu na występujące fazy łączą w jeden typ reakcji ze względu na analogję w aparaturze i t. d. Zadaniem nauki jest podanie wyboru najlepszego aparatu, jego normalizacja i standaryzacja i podanie sposobu obliczenia takiego aparatu dla pewnej wielkości przerobu. Wybór kształtu aparatu ułatwia aerodynamika i hydrodynamika, której stosowanie pozwala na najlepsze uniknięcie martwych przestrzeni. Celem aparatu jest uzyskanie najlepszej wydajności objętościowej, ciężarowej i rzutu poziomego, czyli miejsca zajętego przez aparat, co sumarycznie definjujemy jako zużycie minimum kapitału inwestycyjnego. przy równoczesnej taniości ruchu. Oczywiście aparat musi być łatwy do obsłużenia (zautomatyzowany), a demontaż jego i wymiana części zużywających się jak przy każdym aparacie łatwa, szybka i tania. Gdy wglądniemy głębiej w dzisiejszy stan aparatów służących do przeprowadzania któregokolwiek z tych typów reakcyj chemicznych i przeglądniemy sposoby obliczania i konstruowania tych aparatów, widać silny empiryzm i jeszcze bardzo wielką rozmaitość niczem nieusprawiedliwioną. Jeszcze w przemyśle istnieje ogromna ilość aparatów, które w zupełności nie nadają się do celu, do jakiego są przeznaczone. Wydaje mi się, że w tej dziedzinie przeżyjemy największe oczyszczenie nauki. Szczególnie dziś jeszcze szwankuje możność izotermicznego przeprowadzania reakcji chemicznej t. j. problem opanowania egzotermiczności lub endotermiczności przejawu cieplnego reakcji, dalej kształtowanie stosunku powierzchni do objętości i problem powiększania aparatury.

Naukami podstawowemi dla budowy aparatury chemicznej są materjałoznawstwo chemiczne czyli nauka o korozji a dalej nauka o przewodnictwie cieplnem. Dla należytego opanowania niektórych reakcyj są potrzebne wiadomości z bardzo wielu innych dziedzin chemicznych (np. nauka o katalizatorach technicznych) i odpowiedzi na szereg pytań, które dadzą się narazie podać tylko na podstawie eksperymentu laboratoryjnego. Przy samem wykonywaniu reakcji chemicznej jest konieczna znajomość wykonywania szeregu czynności, które nazywamy głównemi czynnościami; do nich należy mieszanie (teorja i konstrukcja, dozowanie i t. p.)

Dalszym działem inżynierji chemicznej jest nauka wykonywania czynności głównych i pomocniczych. Odróżnienie ścisłe między czynnościami głównemi a pomocniczemi jest niemożliwe, ale też i nie jest potrzebne. Przez czynności pomocnicze rozumiemy czynności dla przygotowania surowca do reakcji chemicznej i czynności służące do wykończania towaru. Czynności tych jest kilkadziesiąt i tylko częściowo dzieli się je według fazy, z którą się ma do czynienia a głównie według rodzaju czynności. Do tych czynności należą np. następujące:

1) Ogrzewanie (gazów, cieczy, ciał stałych, układów wielofazowych) i chłodzenie przez inne medjum lub przez adjabatyczne parowanie (przy cieczach lub roztworach). Tu należą zasady gospodarki cieplnej, szczególnie regeneracji cieplnej z przedstawieniem graficznem.

2) Transportowanie (gazów, cieczy i ciał stałych, stopionych, szlamów i pyłu).

3) Magazynowanie (jak wyżej) ze szczególnem uwzględnieniem nie ponoszenia strat, magazynowanie (gospodarka) odpadków.

4) Komprymowanie i ściskanie (gazów, cieczy, ciał stałych, układów wielofazowych).

5) Mieszanie (gazów, cieczy, ciał stałych, układów wielofazowych).

6) Wzbogacanie (gazów, roztworów, ciał stałych).

7) Absorbowanie gazów.

8) Adsorbowanie (w gazach, cieczach).

9) Oddzielenie dwu faz od siebie:
   a) oddzielanie gazów od cieczy (odmglenie i zbijanie pian);
   b) oddzielanie ciała stałego od gazu (odpylanie);
   c) oddzielanie dwu cieczy od siebie (zbijanie emulsyj);
   d) cieczy od ciała stałego (zagęszczanie, filtracja, centryfugowanie, suszenie).

10) Wytwarzanie nowej fazy (wykraplanie, sublimowanie, krystalizacja i t. p.);

11) Wytwarzanie układów zbliżonych do koloidalnych i zawiesin (piany w cieczach, emulsyj i zawiesin).

12) Rozdrabnianie (j. w.).

13) Dzielenie materjału na klasy (odsiewanie i szlamowanie).

14) Odparowywanie (dystylacja i frakcjonowanie).

15) Rozpuszczanie (rozpuszczanie częściowe, ekstrakcja).

Powyżej wymieniłem niektóre czynności najczęściej się powtarzające, oczywiście nie jest to spis wyczerpujący i nie podaje specjalnych czynności jak np. rozpylanie, nawilgocanie, dozowanie, które należą do podziałów czynności wyżej wymienionych.

Każdy z tych działów uczy o prawach, według których przebiega zjawisko przy danej czynności i uczy o wyborze i obliczaniu aparatów dla wielkiej skali.

Powyższe dwa działy inżynierji chemicznej uzupełnione pewnemi uwagami z dziedziny chemji gospodarczej i nauką o wyborze miejsca pod budowę fabryki pozwalają już na projektowanie fabryk chemicznych w sposób ogólny. Wiemy jednak, że sam projekt fabryki chemicznej jest bardzo różny od rysunku mostu lub budynku i na to szczególną się zwraca uwagę, w jaki sposób projekt musi być wykonany. Projekt ten nazywa się elaboratem. Elaborat zawiera — po części handlowej, dotyczącej badania rynku i po wyborze miejsca — całą odnośną literaturę książkową, czasopismową i patentową ze szczególnem uwzględnieniem rozwiązań z tej dziedziny (lub pokrewnej) w innych miejscach i projektów firm konstrukcyjnych. Następną częścią elaboratu jest badanie reakcji laboratoryjnie w szkle, wreszcie badanie w skali półtechnicznej, czyli zbudowanie modelu fabryki.

Skala półtechniczna czyli konieczność zbudowania modelu fabryki jest wciąż jeszcze konieczna dla wykonania projektu w myśl zasad przemysłowych już z przed 40 lat. Ma ona na celu przedewszystkiem w doświadczeniach długotrwałych ustalenie wpływu na reakcję nierównomierności składu surowca, lub jego własności fizycznych, wpływu śladów zanieczyszczeń znajdujących się w surowcu na przebieg reakcji, najlepszego wyboru materjałów, z których się aparaturę zbuduje i zbadanie wpływu ścian (materjału) naczyń na reakcję i wreszcie opanowanie problemu powiększania aparatury (problem α razy). Bezwarunkowo ta metodyka, wynikła z dużych strat, jakie poniósł przemysł przy inwestowaniu na skutek nieprzewidzianych w pierwotnym projekcie przyczyn, leżących w surowcu lub w niedostatecznem opanowaniu aparatury lub wreszcie w nieuwzględnieniu pewnych parametrów reakcji występujących dopiero przy wielkich skalach.

Ta metoda półtechnicznej aparatury obowiązuje do dzisiejszego dnia nawet przy reprodukowaniu istniejącej jakiejś fabryki w tym wypadku, jeśli surowiec użyty do przeróbki nie jest tego samego pochodzenia. Nieprzestrzeganie tej zasady spowodowało swego czasu poniesienie wielkich strat szczególnie w przemyśle cynkowym.

Konieczność tej metodyki bezwarunkowo dowodzi niezbyt dobrego opanowania zagadnień aparaturowych chemiczno-technologicznych. Mam wrażenie, że t. zw. półtechniczne badanie da się może kiedyś w przyszłości znacznie uprościć, gdy inżynierja chemiczna doskonale opanuje przeprowadzanie na wielką skalę typów reakcyj i wszelkich czynności. Może wówczas wystarczy tylko laboratoryjne badanie surowca, jego zmienności składu i śladów zanieczyszczeń, dalej materjałoznawstwo i aparatoznawstwo, z szczególnem uwzględnieniem problemu α razy a tylko przy zupełnie oryginalnych rozwiązaniach ta skala pozostanie konieczną.

Brak laboratorjów półtechnicznych, niemożność budowania półtechnicznej aparatury w naszych politechnikach, uniemożliwia politechnikom opracowywanie kompletnych projektów fabryk i stwierdzenia, czy pomysły jakieś, realizowane w szkle, nadają się do przeprowadzenia w skali większej, fabrycznej.

Przed przystąpieniem do skali półtechnicznej, a częściowo także i po niej wykonuje się t. zw. schematy fabrykacyjne polegające z jednej strony na wypisaniu wszystkich czynności, jakie są konieczne do wykonania fabrykacji według porządku, następnie zrobienie bilansów przy każdej czynności, materjałowych-wagowo i objętościowo, nadto i bilansów cieplnych (t.zw. rachunki techniczne). Oprócz tego oczywiście dodaje się przy każdej czynności zaznaczenie zużytej ilości energji mechanicznej i ludzkiej. Schematy te przedstawia się dla przejrzystości i graficznie; są one podstawą dla kalkulacji.

Umiejętność sporządzania dobrych schematów produkcyjnych kompletnych należy do największej sztuki inżynierskiej. Dla pokonania tej trudności i wyboru najlepszego schematu postępuje się w ten sposób, że przedstawia się wszystkie ewentualności schematu. Pozwala to na łatwiejszy wybór, na podstawie kalkulacji, schematu najbardziej gospodarczego. Zwykle przytem wypadają dosyć ciekawe niespodzianki. Schematy proste, złożone z kilku faz fabrykacyjnych, nawet przy wielkiem marnotrawstwie surowca są zwykle lepsze, pomijając koszta inwestycji i ruchu, niż schematy o znacznie większych ilościach faz, nawet gdy przy każdej z nich wydajność jest bardzo dobra (prawo iloczynów wydajności).

Upraszczanie schematów, redukowanie czynności, należyte układanie czynności jednej po drugiej decyduje o udaniu się fabrykacji i należytym finansowym rezultacie.

Przy aparaturze półtechnicznej wykonuje się badanie nad każdą czynnością tak, ażeby ją najlepiej przeprowadzić. W pośpiechu wystarcza badać tylko te czynności, które są drogie i wpływają na ostateczny koszt towaru w sposób wysokoprocentowy. Badanie to idzie po linji starań uniknięcia tej czynności lub jej lepszego przygotowania, wreszcie ulepszenia. Ta metoda inwestycyjna dała zawsze najlepsze rezultaty. Umożliwia ona kalkulację inwestycji i kalkulację ruchu przed zaczęciem budowy. Czas trwania projektu przy dobrej organizacji zwykle waha się około jednego roku.

Dzisiaj przeżywamy okres poraz trzeci w technologji chemicznej intensyfikacji kapitału polegającej na tem, że w przedsiębiorstwach zwraca się szczególną uwagę na stosunek kapitału uwięzionego (kapitał inwestycyjny plus obrotowy) do obrotów (lub wartości produkcji). W zakładach zintenzyfikowanych stosunek ten jest ogromnie przesunięty na korzyść obrotów. Powrót dzisiejszy do intensyfikacji tłumaczyć należy faktem, że niezrozumienie intensyfikacji spowodowało bankructwa w dwóch krajach, nie posiadających intensyfikacji a mianowicie w Ameryce i Niemczech, gdzie brak intensyfikacji właściwej nie dał się uzupełnić przeciążeniem aparatury i szkoleniem robotnika, względnie jego redukowaniem. Stosunek kapitału zakładowego do obrotów w tych krajach jest w przemyśle chemicznym kilkakrotnie razy większy niż w krajach romańskich. Natomiast w krajach romańskich koszt ruchu jest zwykle znacznie większy, jednak skutkiem małych obciążeń towarów oprocentowaniem i amortyzacją towar wypada znacznie taniej.

W ten sposób w znacznem skróceniu pokazałem jaką daje odpowiedź inżynierja chemiczna na główne zadanie stawiane w życiu.

Dla dania odpowiedzi na drugie pytanie zarządzania ruchem fabryki chemicznej inżynierja chemiczna zajmuje się nauką o wykonywaniu pomiarów dla wielkiej skali. Fabryka a nawet każdy oddział fabryczny ma być przestrzenią ograniczoną aparatami pomiarowemi. Każdy parametr reakcji musi być rejestrowany. Co do wyciągania wniosków z pomiarów to już sama chemja gospodarcza podaje metodykę jak należy postępować w wypadku znalezienia błędu, odkrycia najwęższych przekrojów fabrykacyjnych lub niepotrzebnego przedymensjonowania pewnych aparatów. Koszta wykonywania czynności określone w sposób procentowy wskazują, gdzie przedewszystkiem mamy szukać błędów i gdzie należy robić ulepszenia dla potanienia produkcji bez przeinwestowania się na wieczne przebudowy. Intensyfikacja istniejącej fabryki przez organizację ciągłego badania obciążenia aparatury, czyli sztuka najlepszego wykorzystywania aparatury jest bardzo łatwa.

Do kierownictwa ruchu należy szybkie unormowanie produkcji i wynikające stąd zestandaryzowanie towaru. Choć sam nie może eksperymentować w wielkiej skali, bo koszt jednego nieudałego eksperymentu wynosi nieraz więcej niż koszt utrzymania laboratorjum eksperymentalnego przez długie okresy czasu, to jednak winien wykazywać pełną inicjatywę w nowych rozwiązaniach przerobu, prowadzenia ruchu i zmian fabrykacyjnych. Projekty te muszą być natychmiast

opracowane i przeeksperymentowane przez laboratorja fabryczne.

Wreszcie trzecie zagadnienie kontroli ruchu przez prowadzenie laboratorjum i wykonywanie analiz laboratoryjnych to jak wiadomo sprawa ta jest dosyć łatwa. Polega ona na badaniu metod analitycznych co do dokładności, czasu wykonywania i kosztów; wyboru metody, umiejętności standaryzowania metod analitycznych wreszcie tajloryzowania wszystkich czynności potrzebnych przy wykonaniu analizy na podstawie chronometraży. Na podstawie asynchronizacji i rozkładu czynności projektuje się i organizuje wielkie laboratorja dla wykonywania serjowych analiz.

Przedstawiłem powyżej rozwój nauki inżynierji chemicznej, będącej w powstawaniu dopiero od lat kilkunastu i niedostatecznie jeszcze usystemizowanej, której ostateczne kształtowanie nie da się jeszcze przewidzieć. Pozostajemy dzisiaj w nauce pod pewną preponderancją kierunku utylitarnego, co miało już miejsce w nauce, więc jest kierunkiem powrotnym. Chodzi w nim głównie o osiągnięcie w krótkim terminie zysków finansowych z nauki. Jest to bezpośredni wpływ obecnego życia i jego zasad w dziedzinie finansowej. W wielu krajach Europy długoterminowość zanika, co napełnia też pewną obawą, że nastąpi pewien zastój twórczej pracy. Okres ten na krótką metę ma natomiast wielkie zalety oczyszczania nauki z błędów, zaokrąglania, wykańczania i ulepszania znanych problemów, natomiast twórczość właściwa ulega silnemu zahamowaniu. Właściwą twórczość mogą popierać technologje chemiczne specjalne, których celem pedagogicznym jest specjalizacja w danym zakresie, ale celem naukowym jest dążenie do pewnych nietylko ulepszonych ale i nowych rozwiązań.

Pewną cechą obecnego kierunku nauki technicznej jest nauczanie rzeczy, które mogą się wydawać samo przez się zrozumiałe i naturalne. Tymczasem ograniczenie dziedziny „samo przez się zrozumiałej" jest trudne, a największe błędy popełniono właściwie z tej dziedziny. Te rzeczy stanowią podstawę dalszych rozumowań a dziś podstawy uważane jeszcze bardziej za rzecz główną, podczas gdy resztę można sobie później samemu dorobić.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser bringt einem Überblick über die Entwickelung sowie Methodik und Gegenstand der Chemie-Ingenieur-Wissenschaft, als eines seit einigen Jahren im Enstehen befindlichen neuen akademischen Lehrfaches, dessen Systhembildung und Abgrenzung noch im Fluss ist.

Pracownia i szkoła

Laboratoire et enseignement

Tworzenie się węglików. Już Winkler w r. 1890 obserwował tworzenie się węglików przy redukcji węglanu wapnia metalicznem magnezem, wapniem, glinem. Zważywszy, że ciepła tworzenia wynoszą dla $CaCO_3$ + 270 *kkal*, dla CaO + 145 *kkal*, dla MgO + 143 *kkal*, dla Al_2O_3 + 380 *kkal* a dla CaC_2 — 6 *kkal* łatwo zrozumieć, możność tworzenia się węglików obok reakcyj takich jak:

$$CaCO_3 + 2Mg = CaO + 2MgO + C$$

$$3\,CaCO_3 + 4\,Al = 3\,CaO + 2\,Al_2O_3 + 3\,C \text{ i}$$

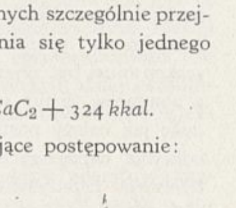
$$CaCO_3 + 2\,Ca = 3\,CaO + C.$$

Ta ostatnia jest dla celów pedagogicznych szczególnie przejrzysta daje bowiem możność tworzenia się tylko jednego węgliku t. j. węgliku wapnia:

$$2\,CaCO_3 + 5\,Ca = 6\,CaO + CaC_2 + 324\,kkal.$$

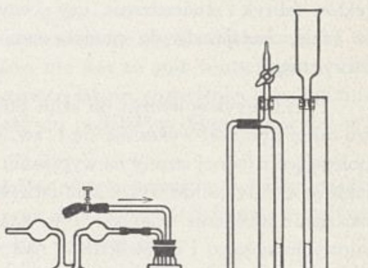
Z. Winderlich[1]) proponuje następujące postępowanie:

Wióry wapnia tłucze się drobno w moździerzu i miesza po równych częściach ze sproszkowanem marmurem. Mieszaninę usypuje się stożkowato na cegle i zapala z boku silnym palnikiem, taśma bowiem magnezowa jako zapalnik dla Ca zawodzi. Zapalanie trwa kilka minut poczem usuwamy palnik a masa spala się jasnym żarem. Po ostygnięciu pod warstwą pyłu CaO znajduje się grudka spieczonego karbidu. Kruszymy ją, wsypujemy do parowniczki i po oblaniu wodą przykrywamy lejkiem szklanym jak to widać na rysunku. Gaz uchodzący z lejka spala się jasnym kopcącym płomieniem. Jeśli oblejemy wodą same wióry wapnia, co można uczynić równolegle, otrzymamy oczywiście płomień wodoru.



1) Z. phys. chem. Unt. **45.** 163 (1932).

Prosty termoskop. H. Rheinboldt[2]) zwraca uwagę na dydaktyczne korzyści eksperymentalnego wykazania efektów cieplnych reakcyj chemicznych i podaje prosty i tani przyrząd do tego celu. Część pierwsza tego przyrządu (środkowa na rysunku) to zwykła płóczka pojemności ok. 300 cm^3 z boczną rurką i nie za wąską szyjką, posiadającą doszlifowane do tej szyjki naczyńka reakcyjne w kształcie probówek (ok. 80 cm^3) jedne z rozszerzonem wlotem w kształcie lejka, umożliwiające wygodne wlewanie odczynników, inne z cylindrycznym wlotem, w którym łatwo umieścić na korku rurkę lub dwie rurki celem wprowadzania gazów. Tę część można też zastąpić umocowując dość szeroką probówkę gumowym korkiem lub kawałkiem węża gumowego w zewnętrznem naczyniu odpowiedniej płóczki lub w zwykłej flaszce próżniowej służącej do sączenia pod próżnią. Rurkę boczną płóczki łączy się grubościennym wężem z częścią drugą to jest z prostym



2) Z. phys. Unt. **46.** 101 (1933).

manometrem złożonym z wysokiej U-rurki, która z jednej strony rozszerzą się w lejek, z drugiej, tuż przed końcem, po siada upust boczny z kurkiem. Manometr napełnia się wodą zabarwioną. Zmieniając średnicę U-rurki możemy dobrać odpowiednią czułość przyrządu. Niebezpieczeństwu istniejącemu przy reakcjach endotermicznych, że mianowicie ciecz manometru przerzucona zostanie do płóczki, nie można zapobiec przez wydęcie kulki u szczytu wewnętrznego ramienia U-rurki, ponieważ wprowadzałoby to martwą przestrzeń i zmniejszało bardzo czułość aparatu. Trzeba więc uważać i w porę kurkiem wyrównać zbyt niskie ciśnienie.

Aparatem tym można wykazać, że istnieje ciepło rozpuszczania — tak dodatnie, jak ujemne —,ciepło hydratacji, neutralizacji, jonizacji, hydrolitycznej dyssocjacji (S_2Cl_2, SO_2Cl_2, PCl_3, PCl_5, CaH_2, $Mg_3 N_2$, CaC_2 i in.). Przy użyciu rurki wprowadzającej gazy można wykazać efekty cieplne rozpuszczania się gazów w cieczach, parowania cieczy (eter przy przedmuchiwaniu powietrza), wypędzania gazów z ich roztworów (HN_3, SO_2 z wody przy przedmuchiwaniu powietrzem), adsorbcji gazów (n. p. na węglu aktywnym) oraz reakcyj gazów z ciałami stałemi ($Ca(OH_2) + Cl_2$; $Ca(OH)_2 + CO_2$).

Gdy umieścimy dwie rurki doprowadzające w korku probówki reakcyjnej, to łącząc do jednej z nich drugi dodatkowy manometr, możemy równocześnie śledzić zmiany ciśnienia w rozpuszczających się gazach oraz efekty cieplne (n. p. rozpuszczalność acetylenu w wodzie i acetonie). W miejsce drugiego manometru służyć może również dodatkowa płóczka (na rycunku z lewej strony), szczególnie gdy zachodzi potrzeba większej objętości gazu w dłuższym czasie (n.p. powolne utlenianie się wilgotnego żelaza i jego efekt cieplny).

Wstawiając wysoką rurkę barometryczną do probówki reakcyjnej można wykazać równocześnie kontrakcję przy mieszaniu się dwu nieorgraniczenie wzajemnie rozpuszczalnych cieczy oraz efekt cieplny tego mieszania się, n. p. alkoholu i wody.

Ze Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej

Assiociation des Ingénieurs-Chimistes de la République Polonaise

II Zjazd Delegatów Związku odbędzie się w dniach 25 i 26 czerwca b. r. we Lwowie równolegle z III Zjazdem Chemików Polskich. Delegaci spotkają się w niedzielę dnie 25 czerwca o godzinie 8 min. 30 w holu Politechniki, gdzie zostaną powiadomieni o programie obrad.

W poniedziałek dnia 26 czerwca o godzinie 17-ej jeden z członków Zarządu Głównego Związku Inżynierów Chemików wygłosi na plenum Zjazdu Chemików wykład na temat warunków pracy chemika w przemyśle w obecnej sytuacji gospodarczej.

BILANS ZAMKNIĘCIA
ZARZĄDU GŁÓWNEGO ZWIĄZKU INŻYNIERÓW CHEMIKÓW R. P.

na dz. 31 XII. 1932.

Winien

Kasa	6.40
P. K. O.	366.99
Okręg Warszawski Zw. In. Ch.	176.13
Okręg Śląski „ „ „	85.75
Okręg Radomski „ „ „	62.00
Okręg Pozn.-Pom. „ „ „	88.21
Okręg Lwowski „ „ „	125.90
Okręg Krakowski „ „ „	69.50
Ruchomości biurowe	1.433.50
	2.414.38

Ma

Związek Polsk. Zrzesz. Techn.	87.00
Fundusz Zw. Inż. Chem. R. P.	2.110.41
Nadwyżka wpływków za 1932 r.	216.97
	2.414.38

Sprawdzone przez Główną Komisję Rewizyjną w dniu 22 marca 1933.

Dominik, Zaleski, Groberski, Zmaczyński.

RACHUNEK WYDATKÓW i WPŁYWÓW
ZARZĄDU GŁÓWNEGO ZWIĄZKU INŻYNIERÓW CHEMIKÓW R. P.

za rok 1932.

Winien

Koszty administracyjne i biurowe	872.50
Wydatki różne	187.90
Nadwyżka wpływów za 1932 r.	216.97
	1.277.37

Ma

25% wpisowego i składek z okr.	1.277.37
	1.277.37

Sprawdzone przez Główną Komisję Rewizyjną w dniu 22 marca 1933.

Dominik, Zaleski, Groberski, Zmaczyński.

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

ZWIĄZEK CHEMIKÓW POLSKICH.

Zebranie organizacyjne Związku Chemików Polskich odbyło się dnia 17 lutego 1933 r. Wzięło w niem udział około 70 chemików zamieszkałych w Warszawie lub najbliższych jej okolicach.

Zebranie poprzedziły prace Komitetu Organizacyjnego w skład którego wchodzili: dr. A. Morawiecki (przewodniczący), H. Bogacka (sekretarz), dr. Adam Sporzyński, dr. W. Stankiewicz, dr. A. Zerndt, mag. T. Pierzchalski i Z. Jaworski. Pozatem w pracach Komitetu brał żywy udział prof. dr. W. Lampe.

Początkowo Komitet miał na celu zorganizowanie Związku Chemików Absolwentów Uniwersytetu Warszawskiego. Wszakże obecny stan życia organizacyjnego społeczności chemicznej skłonił organizatorów do poniechania pierwotnego zamiaru i dania organizacji szerszych podstaw przez skupienie w jej szeregach wszystkich chemików nie stowarzyszonych dotychczas w żadnym z istniejących związków.

Zamierzenia Komitetu szły jeszcze dalej. W jego aktach można znaleźć oddźwięki długich dyskusyj dotyczących możliwości połączenia wszystkich istniejących organizacyj chemicznych w jedno potężne stowarzyszenie. Zrealizowanie jednak tego zagadnienia przerastało siły Komitetu. Być może zostanie ono poruszone na zbliżającym się Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie.

Wynikiem prac Komitetu było przygotowanie Zebrania Organizacyjnego oraz projektu statutu Związku. Pozatem Komitet nawiązał kontakt z Lwowem, Krakowem, Poznaniem i Wilnem. Zabiegi Komitetu uwieńczone zostały o tyle pomyślnym rezultatem, że prawie równocześnie z ukonstytuowaniem się środowiska Warszawskiego, zawiązany został Oddział w Wilnie. Obydwa Oddziały skupiają w chwili obecnej przeszło 100 członków, co jak na paromiesięczny zaledwie okres istnienia Związku jest liczbą wcale poważną. Prace nad utworzeniem innych oddziałów są również zapoczątkowane.

Do Związku należeć mogą wszyscy chemicy stojący na gruncie Państwowości Polskiej. Głównym celem Związku jest ujęcie całokształtu zagadnień związanych z życiem chemików w Polsce w ramy organizacyjne oraz zapewnienie ogółowi chemików ustawowej ochrony ich interesów zawodowych, a więc dążenie do ścisłego określenia przez ustawy charakteru i warunków pracy chemicznej, odpowiedzialności za nią, a także kwalifikacyj uprawniających do zajęcia stanowisk w przemyśle, szkolnictwie, administracji i t. d. W zakresie poczynań Związku leży również dążenie do zapewnienia ogółowi chemików odpowiednich warunków bytu materjalnego, przez ochronę ich interesów zawodowych i przywilejów związanych z tytułem doktora, magistra i inżyniera chemików.

Na czele Związku stoi Prezes Honorowy i Zarząd Główny. Związek dzieli się na Oddziały. Najwyższą władzą Związku jest Zjazd Delegatów.

Prezesem Związku jest prof. dr. W. Lampe.

Zarząd Oddziału Warszawskiego, sprawujący przejściowo czynności Zarządu Głównego, składa się z dr. A. Morawieckiego (prezes), dr. A. Kassura (v.-prezes), dr. J. Iwińskiego (sekretarz) i dr. W. Stankiewicza (skarbnik).

W skład Zarządu Oddziału Wileńskiego wchodzą: dr. A. Basiński (prezes), mgr. K. Dowgalewicz (v.-prezes), mgr. J. Piliczewski (sekretarz — ul. Nowogrodzka Nr. 22, Zakład Chemji Organicznej Uniwersytetu Stefana Batorego) i mgr. W. Hermanowicz (skarbnik).

Siedziba Związku mieści się w Warszawie przy ul. Krakowskie Przedmieście Nr. 66 (tel. 638-10) w gmachu Muzeum Przemysłu i Rolnictwa (godz. urzęd. codziennie 17 — 19).

W czasie Zjazdu Chemików Polskich we Lwowie odbędzie się konferencja członków Związku i zebranie Zarządów Oddziałów celem omówienia spraw organizacyjnych.

XV-ty Zjazd Gazowników i Wodociągowców Polskich odbędzie się pod protektoratem Pana Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej w dniach od 29 czerwca do 2 lipca r. b. z Gdyni. Podczas Zjazdu zostanie wygłoszony szereg referatów fachowych oraz gospodarczych na temat wpływu obecnego kryzysu na rozwój gazowni i wodociągów i kanalizacji w Polsce. Obradom przewodniczyć będzie inż. Włodzimierz Rabczewski, prezes Zrzeszenia Gazowników i Wodociągowców Polskich i Związku Gospodarczego Gazwoni i Zakładów Wodociągowych. Na Zjazd zapowiedzieli swe przybycie delegaci Zrzeszeń Gazowników i Wodociągowców z Francji, Belgji, Czechosłowacji, Jugosławji, Anglji i Niemiec. Podczas Zjazdu odbędzie się posiedzenie Zarządu Związku Zrzeszeń Gazowników i Wodociągowców Słowiańskich, któremu prezyduje Polska. Komitet Łącznikowy Zjazdu urzęduje w Warszawie w Dyrekcji Wodociągów i Kanalizacji, Starynkiewicza 5.

Dyrekcja Muzeum Przemysłu i Techniki otrzymała trzy następujące listy:

W odpowiedzi na pismo z dn. 24.III r. b. Nr. 453 komunikuję, że Pan Prezydent Rzeczypospolitej wyraził zgodę na przekazanie do zbioru Muzeum następujących przedmiotów znajdujących się w Muzeum Zamkowem:

Model metalowy szybika, model okrętu (do działu historycznego), model czołgu, model dwuskibowca (metalowy), oryginały lampek Philipsa, fotografja Chorzowa, fotografja fragmentu huty.

Powyższe przedmioty są do odebrania za pokwitowaniem w Zarządzie Zamku Królewskiego (p. Dr. Szymański).

Z-ca Szefa Gabinetu Wojskowego
(—) Jurgielewicz, Mjr. dypl.

Dziękując za decyzję przyjęcia do Muzeum WPanów naszego eksponatu, uprzejmie komunikujemy, że przystąpiliśmy do wykonania silnika zwartego, zamkniętego, przewietrzanego powierzchniowo, przeznaczonego dla WPanów. Silnik ten, wykonany w przekroju dydaktycznym, po zamknięciu Wystawy Elektrotechnicznej przekazany zostanie WPanom.

Z poważaniem
„Elektrobudowa"
Wytwórnia maszyn Elektrycznych Sp. Akc.
Łódź, ul. Kopernika 56.
(—) Jaroszyński.

(Wyciąg) W odpowiedzi na pismo WPanów z dn. 26 listopada b. r. Nr. 886, uprzejmie komunikujemy, iż zgadzamy się na przekazanie dla organizującego się Muzeum Przemysłu i Techniki, kompletu modeli maszyn zapałczanych w gablocie. Co do dalszego uzupełnienia i zilustrowania przemysłu zapłaczanego, jak też i co do innych spraw poruszonych w liście WPanów, postaramy się je bliżej zbadać i w miarę możności uczynienia czegoś, zawiadomimy niezwłocznie WPanów.

Z poważaniem
Sp. Akc. do Ekspl. Państwowego
Monopolu Zapałczanego w Polsce.
(—) Carl Herslow

Omawiany model obejmuje całą współczesną fabrykę zapałek w skali, z precyzyjnemi maszynami w ruchu (napęd elektryczny). Wartość tego modelu sięga kilkudziesięciu tysięcy złotych.

Walne Zgromadzenie Stowarzyszenia dla Rozwoju Spawania i Cięcia Metali w Polsce odbyło się 28 kwietnia r. b. Jak wynika ze sprawozdania Zarządu, działalność w roku 1932 jeszcze się wzmogła w porównaniu do lat poprzednich, co należy podkreślić w dobie ogólnego zastoju. Stowarzyszenie zorganizowało 24 kursy (558 uczestników, od początku istnienia 2696 osób) oraz 48 odczytów z pokazami filmowemi w różnych miastach Polski. Inżynierowie Stowarzyszenia odwiedzili 26 fabryk jako rzeczoznawcy, nie licząc licznych informacyj listownych lub ustnych. Stowarzyszenie wydaje stale czasopismo „*Spawanie i Cięcie Metali*", a w r. sprawozdawczym wydało własnym nakładem:

Sprawozdanie z działalności Stowarzyszenia R. S. i C. M. za okres 1927 — 1931, *Kurs spawania i Cięcia metali w pytaniach i odpowiedziach. Lutowanie;* W druku znajduje się tom III *Podręcznika Spawania i Cięcia Metali* Dra A. Sznerra i inż. Z. Dobrowolskiego.

Stowarzyszenie przeprowadziło prace nad metodami naprawy zużytych krzyżownic i styków szyn kolejowych, w porozumieniu z Dyrekcjami P. K. P. Wyniki tych prac podawano w czasopiśmie. W dziale kolejnictwa zapoczątkowano prace nad spawanemi stykami szyn kolejowych. Pozatem przeprowadzono studja i próby nad właściwościami mechanicznemi połączeń spawanych, naprawą obrzeży kół wagonów i lokomotyw, opalaniem drzewa zapomocą płomienia acetylenowego, nad palnikiem wielopłomiennym i t. p.

Ze sprawozdania finansowego wynika, iż Stowarzyszenie utrzymuje się głównie dzięki składkom członków wspierających, które za rok 1932 wyniosły zł. 60 413.

W uznaniu dla owocnej działalności Zarządu Walne Zgromadzenie przez aklamację wybrało na rok 1933 Zarząd w składzie dotychczasowym (po raz trzeci).

Wieczorem w Stowarzyszeniu Techników wygłoszono następujące odczyty: Prof. Stefan Bryła: *Nowe przepisy dotyczące spawanych konstrukcyj stalowych*. Inż. Zygmunt Dobrowolski: *Naprawa styków szyn zapomocą spawania*. Inż. Piotr Tułacz: *Naprawa krzyżownic zapomocą spawania* (z pokazem filmowym). Inż. Artur Jahns: *Spawanie niklu*.

Formaldehyd z metanu i jego homologów przez utlenianie w obecności tlenków azotu[1]).

W związku z istniejącym problemem racjonalnego, na drodze przeróbki chemicznej, wykorzystania metanu i jego homologów, występujących jako surowce w nafciarstwie, koksownictwie i gazownictwie i wobec wzrostu w ostatnich latach zapotrzebowania w przemyśle na formaldehyd do syntez organicznych i szczególniej do produkcji mas plastycznych jak galalit, balkelit i t. p. zwrócono uwagę w kierunku otrzymywania formaldehydu bezpośrednio z metanu i jego homologów. Zagadnienie to nie zostało jeszcze całkowicie rozwiązane w technice, ale opracowano już szereg metod i zgłoszono patenty. Przykładem może służyć patent francuski (709823) polegający na tem, że w instalacji, używanej do zwykłego otrzymywania formaldehydu (przez utlenianie katalityczne metanolu powietrzem) metan, zmieszany z powietrzem, tlenem lub ozonem z dodaniem tlenków azotu, przepuszcza się nad ogrzanemi katalizatorami jak *Pt*, *Cr*, *Mg*, *Ni* i innemi, a również nad tlenkami.

Potrzebna ilość tlenków azotu wynosi 0,3 $l/5$ l metanu
„ „ powietrza wynosi 40 $l/5$ l metanu.

W ten sposób otrzymuje się 23 g formaldehydu z 1 m^3 metanu. Przy zastąpieniu powietrza tlenem wydajność wzrasta do 25 g z 1 m^3 metanu. Natomiast bez użycia tlenków azotu wydajność spada do 2,5 g z 1 m^3 metanu.

Podług metody C. Bibb'a[2]) katalizatorami służą same tlenki azotu. Mieszaninę węglowodorów, jak np. gaz ziemny i t. p. z powietrzem, po dodaniu niedużej ilości tlenków azotu, ogrzewa się do temperatury 500^0 — 900^0.

Już po jednokrotnem przepuszczeniu mieszaniny przez piec uzyskuje się formaldehydu 41,3 g z 1 m^3 gazu ziemnego. Stosunek tlenku azotu (NO_2) do formaldehydu wynosi 1 : 2,36.

Inż. M. Grochowski.

[1]) Referat wygłoszony na Posiedzeniu Towarzystwa Chemicznego w Warszawie w dnia 18 maja 1933 r.).

[2]) Ind. Eng. Chem. **24**, Nr. 10, 1932.

Książki i czasopisma nadesłane do redakcji

Livres et journaux envoyés à la redaction

Technologie der Textilfasern. Herausgegeben von Prof. Dr. R. O. Herzog Band I. 1. *Physik und Chemie der Cellulose* von Herman Mark. Mit 145 Textabbildungen. Berlin Verlag Julius Springer 1932. 330 S. R. M. 45.

Pierwsze trzy tomy „Technologie der Tetxilfasern" omawiają zagadnienia ogólne, następne specjalne. Każdy tom jest podzielony na części, tworzące zamkniętą całość. Na pierwszy najogólniejszy tom składają się: 1. Fizyka i chemja celulozy; 2) proteidy wytwarzające włókna; 3) badania mikroskopowe, fizyczne i chemiczne. Tom drugi poświęcony jest technologji mechanicznej (tkactwu, przędzelnictwu i t. d.), trzeci — barwnikom. Dalsze tomy obejmują: bawełnę, len, konopie, jutę, jedwab, sztuczny jedwab, wreszcie ostatni wełnę. Każde zagadnienie opracowuje wybitny specjalista z danej dziedziny. Przewidywane są dalsze monografje.

Tom pierwszy daje podstawy teoretyczne. Skupia on dotychczasowe wiadomości o celulozie i zawiera dużą liczbę faktów. Autor posługuje się danemi ilościowemi w celu rozbudowy teorji i naukowego uzasadnienia zjawisk, uwzględniając liczne wcześniejsze pomiary jakościowe. Rozdział I zajmuje się obszernie mechanicznemi własnościami surowych i ugenerowanych włókień, a więc wydłużeniem (Dehnung), wielkością przekroju, elastycznością, wytrzymałością i t. d. II rozdział jest poświęcony zachowaniu celulozy i jej pochodnych w stanie rozproszenia i napęcznienia. Autor ujmuje po kolei teoretycznie: lepkość, ciśnienie osmotyczne, elastyczność, dyfuzję, badania rentgenograficzne, oznaczenie stopnia rozproszenia zapomocą ultracentryfugi, dyskutuje starsze i nowe zapatrywania, zbiera dane i łączy je w tabele i wykresy. III rozdział obejmuje optyczne własności celulozy i jej pochodnych w stanie stałym i rozproszonym. I znowu pojęcia teoretyczne poprzedzają dane doświadczalne badań nad zjawiskami anizotropji podwójnego załamania spowodowanego przepływem dyspersoidu i zjawiskiem Tyndall'a.

Specjalną wartość posiada rozprawa poswięcona badaniom zapomocą promieni Roentgena. Prócz teoretycznych wywodów, licznych wskazówek praktycznych, zestawienia ogromnego materjału doświadczalnego autor podkreśla zalety i wady tej gałęzi badań i jasno określa, czego się można od tej metody spodziewać. Z danych roentgenograficznych formuje wyjasnienie micelarno-polikrystalicznej budowy surowej celulozy.

Rozdziałem o działaniu promieni katodowych na celulozę kończy Mark pierwszą część książki — fizykę celulozy; druga jest poświęcona chemji celulozy.

Tutaj daje autor całokształt badań nad celulozą i jej pochodnemi ze stanowiska chemji fizycznej. Tak więc następują teoretyczne podstawy układów micelarnych i omówienie ich reakcyj powierzchniowych i międzymicelarnych. Preparaty celulozy ujmuje autor jako łańcuchy związane głównemi wartościowościami, dlatego też musi rozpatrywać kolejno szereg zjawisk i składników w przeciwieństwie do ciał nisko-molekularnych, gdzie znajomość cząsteczki stanowi kryterjum wiadomosci o danej substancji. Tematy rozpatrywane są więc następujące:

1) składnik podstawowy (reszta glukozowa) jego budowę, własności i t. d. 2) budowa łańcuchów z tego składdika, rodzaj powiązania, średnia długosć łańcuchów, zachowanie się grup końcowych i t. d. 3) krystalit (micela) powstała z łańcuchów jej wielkość, kształt i umiejscowienie w badanym preparacie. Przy omawianiu długości łańcuchów zestawia autor wyniki ze znanych oznaczeń liczby miedziowej i jodowej z danemi znalezionemi zapomocą metody roentgenograficznej, z oznaczeń: lepkości, optycznych i ultracentryfugowania.

Następny rozdział poświęcony jest otrzymywaniu „czystej" celulozy w laboratorjum i przemyśle, dalej omawia autor działanie alkaljów, związków aminowych metali ciężkich (specjalnie amoniakalnego związku miedzi) roztworów soli, kwasów na celulozę, wreszcie etery celulozy.

Rozpadem celulozy zajmuje się Mark w IX rozdziale, dyskutuje obszernie teorję Kuhn'a, podaje liczne dane doświadczalne z badań nad działaniem kwasów mineralnych, acetolizy, tlenowej odbudowy celulozy, rozczepiania przy pomocy ogrzewania pod ciśnieniem z wodą, przez suchą dystylację, przez mikroorganizmy i fermenty.

Może największą zaletą książki H. Marka jest objektywne, wyczerpujące ujęcie dotychczasowych wiadomości o celulozie i o to, że obfite dane doświadczalne są podane w przejrzystych tablicach i wykresach (praca z 1932 r. która się ukazała w czasie korekty znajduje się w osobnym dodatku). Szczegółowy spis autorów i rzeczy pozwala na szybką orjentację w ogromnym materjale, a liczne cytaty ułatwiają poznanie prac oryginalnych.

Jasny, potoczysty styl zmusza czytelnika do przyswajania sobie najtrudniejszych zagadnień.

Książkę tą winien znać każdy chemik, pracujący w laboratorjum czy przemyśle nad celulozą, gdyż znajduje w niej wszechstronne oświetlenia wszelkich zagadnień i liczne wskazówki. Fizyko-chemik znajduje wiele materjału doświadczalnego dla poparcia tej czy innej teorji.

Autor niejednokrotnie podkreśla celowość i konieczność stosowania jednocześnie metod fizycznych i chemicznych do zawiłych zagadnień i stwierdza, że wiadomości o budowie i własnościach tak skomplikowanych układów jak celulozy, można zdobyć tylko, stosując najróżnorodniejsze metody badań do jednego i tego samego wszechstronnie zdefinjowanego materjału doświadczalnego. *J. M.*

Przegląd Fabryczny. Ukazał się 2 numer tego czasopisma poświęconego zagadnieniom walki z wypadkami przy pracy w którym zamieszczone są m. i. artykuły: Ekonomiczne i społeczne znaczenie sprawy bezpieczeństwa pracy. Wypadki i ich przyczyny. Higjena i bezpieczeństwo pracy w fabrykach materjałów wybuchowych i środkach zapalczych. Wystawa bezpieczeństwa pracy w Paryżu. Na szczególną uwagę zasługuje wstępny artykuł, który podkreśla ogromny wzrost wypadków przy pracy w Polsce i wskazuje na konieczność powołania do życia Instytutu Bezpieczeństwa Pracy, któryby się wyłącznie poświęcił walce z wypadkami przy pracy. Ze względu na ciekawą treść oraz wagę zagadnienia, wobec przeszło 50 miljonów strat, jakie ponosi społeczeństwo z tytułu wypadków przy pracy, powinno czasopismo to znaleźć poczytność i zainteresowanie. Adres Redakcji Poznań. Szamarzewskiego 23.

Dr. J. Wiertelak. *Laboratorjum Przetworów Leśnych w Madison—Wisconsin (Forest Products Laboratory)* Warszawa 1932 Odb. z „Lasu Polskiego" str. 26.

Opis tej instytucji, w której trzech sekcjach — chemji drewna, papiernictwa i konserwacji — pracuje 186 osób, w tem 84 ze stopniami uniwersyteckiemi, której budżet roczny znacznie przekracza pół miljona dolarów, i która się mimo to w dalszym ciągu znacznie rozbudowuje, budzi w nas pragnienie, aby i nasz przemysł drzewny, również nie ostatni w pozycjach gospodarczych naszego państwa doczekał się także podobnej, choć może mniej kosztownej opieki naukowej.

Dr. Celichowski, Dr. Karłowska i Mag. Winkler. *Badania nad określeniem potrzeb nawozowych w glebach, podług doświadczeń wazonowych i metod analitycznych.* Poznań 1933, str. 23.

DRUKARNIA TECHNICZNA, SPÓŁKA AKCYJNA, WARSZAWA, CZACKIEGO 3/5. TELEFON 614-67.